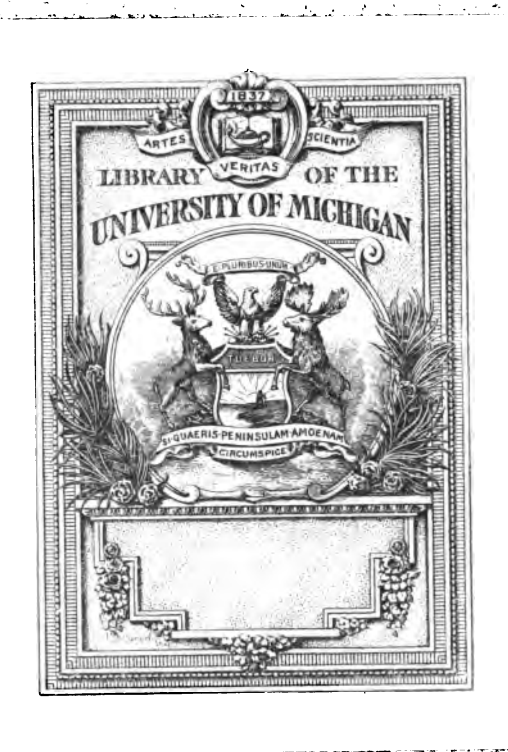
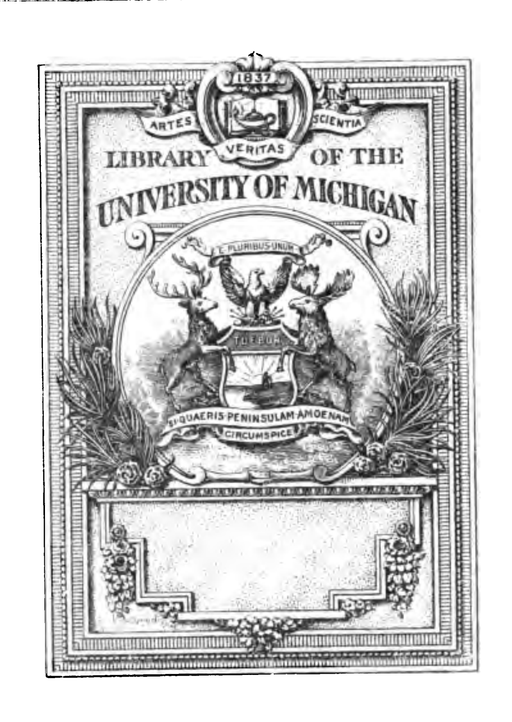
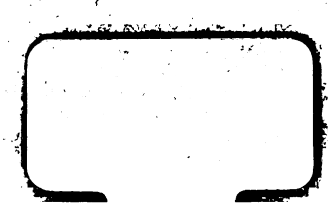

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1902.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXVII.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR UN NOUVEL HYDRURE DE SILICIUM;

PAR MM. H. MOISSAN ET S. SMILES.

Lorsque l'hydrogène silicié, préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium, est mis au contact de l'air, le plus souvent il prend feu spontanément. Tous les chimistes qui ont fait cette expérience ont remarqué que l'inflammation de ce gaz en présence de l'air est plus ou moins violente. Il semblait donc exister dans ce corps gazeux une substance qui lui communiquait la propriété d'être spontanément inflammable.

De plus, les combinaisons de l'hydrogène et du silicium sont peu nombreuses; deux seulement sont connues : l'une, gazeuse, découverte par Buff et Wöhler ([1]) en 1857 et répondant à la formule SiH^4; l'autre, solide, préparée par Ogier ([2]), sous forme d'un enduit jaune, par l'action de l'effluve sur l'hydrogène silicié, et ayant pour formule $(Si^2H^3)^{(n)}$.

L'hydrure de silicium gazeux SiH^4, ou hydrogène sili-

([1]) BUFF et WÖHLER, *De quelques combinaisons du silicium* (*Poggendorff's Annalen*, t. CII, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, 1858, p. 257).

([2]) OGIER, *Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX, 1880, p. 5).

cié, a été obtenu par Buff et Wöhler en décomposant l'eau par un courant électrique, au moyen d'une électrode d'aluminium riche en silicium, puis il a été préparé par Wöhler en faisant réagir l'acide chlorhydrique étendu sur un siliciure impur de magnésium.

On sait que Friedel et Ladenburg ([1]), dans leurs belles recherches sur les composés organiques du silicium, ont obtenu cet hydrogène silicié à l'état de pureté par l'action curieuse du sodium sur l'éther siliciformique tribasique.

Nous avons repris cette étude en essayant d'appliquer à l'hydrogène silicié produit par la méthode de Wöhler le procédé de fractionnement que l'un de nous a déjà utilisé, en collaboration avec M. Lebeau, pour la préparation et la séparation de nouveaux composés gazeux tels que les fluorures de soufre ([2]).

Préparation du siliciure de magnésium. — Pour préparer ce siliciure, on emploie du magnésium piloné en poudre fine, tel que l'industrie le fabrique pour la photographie. Cette poussière métallique est d'abord lavée à l'éther pour dissoudre les matières grasses qu'elle contient, puis soumise à l'action d'un électro-aimant puissant pour enlever les parcelles de fer qu'elle renferme. Le métal, séché lentement dans l'hydrogène, est mélangé avec soin à du silicium cristallisé en poudre très fine, silicium préparé par le procédé de M. Vigouroux ([3]). On emploie $14^g,2$ de silicium et $24^g,3$ de magnésium, mélange qui répond à la formule $SiMg^2$. Après calcination pendant 1 heure 30 minutes, au rouge, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène pur et sec, on obtient une masse

([1]) FRIEDEL et LADENBURG, *Sur le silicichloroforme et sur quelques composés qui en dérivent* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, 1871, p. 430).

([2]) H. MOISSAN et LEBEAU, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 865.

([3]) VIGOUROUX, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XII, p. 153.

friable de couleur bleutée. Il est facile d'en séparer, par décantation dans l'eau et lavage avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, des portions qui paraissent cristallines et qui nous ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

Si..................	36,99	36,90
Mg.................	62,92	62,84

Ces chiffres sont très voisins de la formule $SiMg^2$, qui exigerait Si, 36,84, et Mg, 63,15. Mais, en réalité, on retrouve dans cette matière bleue les proportions de silicium et de magnésium que l'on a employées, sans qu'il y ait eu formation d'un composé défini. Il suffit, en effet, de traiter ce composé bleu par quelques acides étendus et, en particulier, par l'acide chlorhydrique, pour reconnaître qu'il contient un ou plusieurs siliciures en présence d'un excès de métal et de silicium.

Quoi qu'il en soit, ce siliciure de magnésium impur, de couleur bleue, traité par l'acide chlorhydrique étendu, fournit un gaz spontanément inflammable à l'air, c'est-à-dire renfermant de l'hydrogène silicié ordinaire SiH^4.

Nous savons, par les expériences de Buff et Wöhler et celles de Friedel et Ladenburg, que l'hydrogène silicié gazeux, de formule SiH^4, traité par une solution de potasse ou de soude, fournit quatre fois son volume d'hydrogène, en même temps qu'il produit un silicate alcalin

$$SiH^4 + 2NaOH + H^2O = Na^2SiO^3 + 4H^2.$$

En appliquant cette réaction à l'hydrogène silicié, préparé par la décomposition de notre siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique étendu, on reconnaît facilement que le gaz produit est de l'hydrogène ne renfermant que 4 à 5 pour 100 d'hydrogène silicié SiH^4 (1).

(1) Après décomposition par la soude, nous avons vérifié, par une analyse eudiométrique, la pureté de l'hydrogène.

Voici quelques analyses de ce mélange gazeux :

	I.	II.	III.
Hydrogène.........	95,80	95,30	94,60
Hydrogène silicié...	4,10	4,50	5,10

Malgré ce faible rendement, il était possible d'appliquer à ce mélange gazeux le procédé de fractionnement employé pour les fluorures de soufre.

Préparation de l'hydrogène silicié liquide. — Dans un flacon de 500^{cm^3} refroidi extérieurement, nous plaçons 5^g de siliciure de magnésium, en présence de 200^{cm^3} d'eau. L'acide chlorhydrique sera versé petit à petit par un tube abducteur vertical. Le gaz recueilli traversera un petit barboteur contenant quelques centimètres cubes d'eau, puis sera lentement séché au moyen d'un long tube rempli d'acide métaphosphorique ([1]). Enfin, il sera conduit dans un petit tube en U qui servira de condensateur et qui sera maintenu à une très basse température, au moyen d'oxygène ou d'air liquide. Ce tube en U est terminé à sa partie inférieure par une petite ampoule dans laquelle peuvent couler les liquides qui seront condensés. Enfin, au moyen d'un robinet à trois voies et d'un petit gazomètre à mercure, il est facile de recueillir les gaz qui passent dans l'appareil ou de les laisser se dégager soit sur l'eau, soit sur le mercure.

Nous ajouterons que, dès le début de l'expérience, tout l'appareil est traversé par un courant d'hydrogène pur et sec, afin de balayer avec soin l'oxygène qu'il peut contenir.

L'attaque du siliciure de magnésium doit être faite assez lentement, et l'on met environ 2 heures pour dissoudre 5^g de ce composé.

Dans une seconde série d'expériences et après avoir

([1]) Nous avons vérifié, dans des expériences préalables, que l'acide métaphosphorique n'avait pas d'action sur l'hydrogène silicié gazeux.

étudié les propriétés du siliciure d'hydrogène liquide, nous avons modifié cette préparation en faisant tomber lentement la poudre de siliciure de magnésium dans une solution aqueuse concentrée de gaz acide chlorhydrique placée dans le flacon rempli d'hydrogène dont nous avons parlé plus haut. Dans ces conditions, le rendement est un peu plus élevé.

Si l'on réalise cette expérience en entourant le petit tube en U d'un mélange réfrigérant d'acétone et d'acide carbonique solide à la température de —80°, on ne recueille qu'une trace de corps liquide.

L'hydrogène silicié qui se dégage prend feu constamment au contact de l'atmosphère, en produisant une flamme très blanche qui fournit d'abondantes fumées de silice mélangées d'une petite quantité de silicium amorphe.

Si nous refroidissons maintenant le tube en U à une température comprise entre —180° et —200° au moyen d'air liquide, le résultat est différent. On voit se condenser un corps solide blanc et le gaz qui se dégage perd, pendant la plus grande partie de l'expérience, la propriété de s'enflammer au contact de l'air.

Ce gaz renferme encore cependant une petite quantité d'hydrogène silicié. $4^{cm^3},44$ traités par une solution concentrée de potasse nous ont fourni un volume de $4^{cm^3},70$, c'est-à-dire en contiennent une proportion de 1,9 pour 100.

Le résidu de la réaction par l'alcali était de l'hydrogène pur, ainsi que l'analyse eudiométrique l'a démontré.

Lorsque la décomposition du siliciure de magnésium est terminée, nous isolons, au moyen d'un robinet, l'appareil producteur de gaz, puis on procède au fractionnement de l'hydrogène silicié, qui s'est condensé à l'état solide dans le tube en U. Dès que la température s'élève, ce solide se transforme en un liquide incolore qui entre bientôt en ébullition et qui fournit du gaz hydrogène

silicié que l'on recueille dans le petit gazomètre à mercure. Enfin, lorsque le tube en U a repris la température du laboratoire, il renferme encore un liquide que nous allons étudier tout d'abord. Cette expérience, répétée une vingtaine de fois avec des siliciures de magnésium provenant de différentes opérations, a toujours donné les mêmes résultats.

Hydrure de silicium liquide. — Nous avons obtenu ainsi un liquide mobile et incolore dont le point d'ébullition est voisin de +52° et qui, refroidi dans l'air liquide, cristallise en se solidifiant. Ces cristaux fondent à —138°.

L'hydrure de silicium liquide peut être chauffé à la température de 100° sans présenter trace de décomposition. Par refroidissement, il reprend l'état liquide et conserve toutes ses propriétés.

Sa vapeur chauffée à +250° se décompose en ses éléments : silicium et hydrogène.

La densité de l'hydrure liquide est plus élevée que l'unité, car, mis au contact de l'eau distillée, cet hydrure tombe au fond du vase en se dissolvant légèrement.

L'hydrure de silicium est très soluble dans le silicate d'éthyle; il est un peu soluble dans l'eau, ainsi que nous venons de le faire remarquer, mais cette solution est attaquée lentement par l'oxygène qui se trouve dissous dans le liquide.

La propriété la plus remarquable de ce nouveau composé est de prendre feu spontanément en présence de l'air à la température ordinaire du laboratoire. Il brûle avec une flamme blanche très éclairante, en fournissant un dépôt de silicium amorphe et de silice. Cette incandescence se produit avec explosion.

Il prend feu aussi spontanément dans le gaz chlore; à la température ordinaire, la réaction est violente.

Ce liquide est attaqué vivement, mais sans incandescence, par une solution aqueuse de potasse, avec formation

de silicate de potassium et dégagement d'hydrogène. Il réduit les solutions de bichlorure de mercure, de chlorure d'or et d'azotate d'argent.

Il nous a fourni aussi une réaction curieuse en présence des autres gaz. Si l'on fait arriver une très petite quantité de ce liquide dans une atmosphère d'hydrogène, ce dernier gaz prend la propriété d'être spontanément inflammable au contact de l'air. Friedel et Ladenburg ont démontré que l'hydrogène silicié pur SiH^4 n'est pas spontanément inflammable à la température ordinaire sous une pression voisine de 760^{mm}. Ce nouvel hydrure de silicium agit donc comme l'hydrogène phosphoré liquide vis-à-vis du phosphure d'hydrogène gazeux PH^3, auquel il communique la propriété de s'enflammer en présence de l'air.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, c'est un réducteur très énergique, agissant instantanément sur les solutions de bichlorure de mercure, de chlorure d'or et d'azotate d'argent; avec ce dernier, il fournit un mélange complexe de siliciures d'argent hydratés.

Une solution aqueuse de perchlorure de fer est attaquée lentement par ce nouveau composé; il se produit un précipité de couleur brune, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Une solution étendue de sulfate d'indigo est décomposée et produit lentement un précipité de couleur verte. Il réduit de même une solution aqueuse et neutre de permanganate de potassium.

L'hydrure de silicium liquide réduit lentement à froid une solution de bichromate de potassium acidulé par une goutte d'acide sulfurique. Il se produit une solution verte de sulfate de chrome.

L'action de cet hydrure sur l'eau de brome est lente aussi à froid, mais, pour peu que l'on élève la température, chaque bulle de vapeur d'hydrure de silicium qui traverse la solution s'entoure d'une couche de silice, et

l'excès vient brûler spontanément à la surface du liquide.

Si l'on répète cette expérience au moyen d'acide azotique concentré, la décomposition se produit de même assez lentement, et chaque bulle de vapeur d'hydrure de silicium se recouvre d'une petite couche de silice et de silicium amorphe, tandis que son volume augmente.

La solution concentrée d'acide chlorhydrique n'a aucune action à froid sur ce nouveau composé.

Avec l'acide sulfurique concentré et chauffé à 50°, il ne se produit pas de décomposition pendant un contact peu prolongé entre les deux corps. Mais nous avons remarqué que les vapeurs d'hydrure de silicium qui se dégageaient de cet acide sulfurique produisaient, au moment où elles s'enflammaient spontanément à l'air, un bruit sec et assez violent.

Nous avons du reste constaté le même phénomène chaque fois que les vapeurs d'hydrure de silicium, soit seules, soit mélangées à l'hydrogène, étaient complètement privées de vapeur d'eau. Ce phénomène peut être facilement réalisé en produisant un mélange d'hydrogène, d'hydrogène silicié SiH^4, et d'hydrogène silicié liquide Si^2H^6, desséché par son passage dans un tube maintenu à — 80° et abandonné ensuite bulle à bulle au contact de l'air. Chaque bulle de gaz bien sec produit une explosion beaucoup plus violente que si le mélange est saturé de vapeur d'eau.

Mais l'action la plus curieuse de l'hydrure de silicium liquide est celle qu'il exerce sur les composés saturés, riches en chlore ou en fluor.

Nous pensions que cet hydrure pouvait être soluble dans le tétrachlorure de carbone. Pour étudier cette solubilité, nous avons placé du tétrachlorure de carbone parfaitement sec dans une petite éprouvette retournée remplie de mercure exempt d'humidité. Nous avons fait ensuite arriver, au contact du tétrachlorure de carbone, une petite

ampoule ouverte contenant une goutte d'hydrure de silicium. Dès qu'il y a eu contact entre les deux corps, une violente explosion s'est produite avec formation d'une flamme, et l'éprouvette a été brisée.

En reprenant cette expérience sur des quantités de matières plus petites, nous avons pu constater qu'il se formait en abondance de l'acide chlorhydrique absorbable par l'eau avec réaction acide et précipitation par l'azotate d'argent, en même temps qu'il se déposait du carbone amorphe de couleur noire et du silicium marron. Ce dernier corps peut être détruit au moyen d'une solution de potasse au contact de laquelle il dégage de l'hydrogène.

L'un de nous, en collaboration avec M. Lebeau ([1]), a démontré que l'hexafluorure de soufre SF^6 est un composé d'une stabilité assez grande pour que l'on puisse fondre du sodium dans ce gaz sans le décomposer.

Dans un tube retourné sur le mercure contenant une petite quantité de vapeurs d'hydrure de silicium, nous avons fait passer 2^{cm^3} ou 3^{cm^3} d'hexafluorure de soufre. A cause de la densité de ce dernier composé (5,03), il n'y a pas eu mélange, ni par conséquent réaction. Mais, au moment où nous avons voulu faire passer le gaz dans une autre éprouvette, il s'est produit une violente détonation accompagnée d'une flamme bleue et d'un dépôt de silicium. Les deux éprouvettes ont été brisées.

Si l'on fait passer dans la vapeur d'hydrure de silicium, maintenue gazeuse, sous pression réduite, une série d'étincelles d'induction, on voit se déposer de longs filaments de silicium amorphe en même temps que l'hydrogène est mis en liberté. Après 15 à 20 minutes, le volume de gaz n'augmente plus sensiblement.

Ce silicium se présente sous forme de longs filaments

([1]) H. MOISSAN et P. LEBEAU, *Préparation et propriétés d'un nouveau corps gazeux, l'hexafluorure de soufre* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVI, 1902, p. 145).

laineux, de couleur café au lait clair, possédant des propriétés réductrices particulières que ne donne pas le silicium amorphe préparé par M. Vigouroux ([1]).

Ce silicium très finement divisé réduit en effet très lentement, à la température ordinaire, une solution neutre de permanganate de potassium. Cette réduction se fait beaucoup plus rapidement à 100°; il réduit aussi une solution de sulfate de cuivre à l'ébullition. De même, une solution de bichlorure de mercure portée à 50° ou 60° produit avec ce silicium amorphe une notable quantité de calomel. Enfin, une solution de chlorure d'or très étendue est réduite à l'ébullition par ce silicium.

Comme nous le faisions remarquer précédemment, ces phénomènes de réduction ne sont pas obtenus avec le silicium amorphe préparé par le procédé de M. Vigouroux, même lorsque ce silicium vient d'être fraîchement lavé avec le plus grand soin, au moyen d'une solution pure et concentrée d'acide fluorhydrique.

Nous pensons que cette différence tient au simple état de division du silicium. Nous rappellerons que l'un de nous a déjà mentionné des réactions similaires obtenues avec le bore pur ([2]). Cependant, avec le bore, les réactions sont beaucoup plus frappantes, parce qu'elles se continuent; ce qui tient, pensons-nous, à ce que le produit d'oxydation du bore, l'acide borique, est soluble dans l'eau, tandis que la silice hydratée qui se produit dans la plupart de ces réductions forme une couche insoluble autour du silicium et limite rapidement la réaction.

Analyse. — L'analyse du siliciure d'hydrogène est très délicate et sa facile inflammabilité en rend le maniement difficile. Nous ajouterons que les tubes de verre dans les-

([1]) VIGOUROUX, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XII, 1897, p. 5.

([2]) H. MOISSAN, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. VI, 1895, p. 293.

quels nous enfermons une petite quantité de siliciure d'hydrogène liquide se soudent avec beaucoup de difficulté à cause du dépôt de silicium qui se fait rapidement sur le verre chauffé.

Nous avons pu cependant en enfermer dans des ampoules et, en brisant une ampoule dans une éprouvette remplie de mercure, il nous a été possible de décomposer ce liquide par une solution alcaline, de mesurer l'hydrogène dégagé et de doser ensuite la silice du silicate alcalin formé.

Nous indiquerons trois expériences dans lesquelles les rapports de l'hydrogène dégagé, au silicium du siliciure ont été de 3,99, de 4,14 et de 4,03, chiffres dont la moyenne est 4,05. Le rapport théorique de l'hydrogène au silicium serait de 4,06 pour le siliciure d'hydrogène de formule Si^2H^6, d'après l'égalité suivante :

$$Si^2H^6 + 4NaOH + 2H^2O = 2(Na^2SiO^3) + 7H^2.$$

	I.	II.	III.
Silicium................	0,0363	0,0409	0,0477
Hydrogène en volume...	101$^{cm^3}$,7	110$^{cm^3}$,5	131$^{cm^3}$,9
» en poids.....	0,00909	0,00986	0,0118

Si nous produisons cette décomposition avec un poids déterminé de siliciure d'hydrogène, le volume d'hydrogène mis en liberté répond, à peu de chose près, à l'égalité précédente.

Enfin, pour vérifier ces chiffres, nous avons décomposé par la chaleur un poids déterminé de ce siliciure, dans une cloche courbe de verre, sur le mercure. Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants, qui correspondent bien à la formule Si^2H^6.

		Théorie pour Si^2H^6.
Silicium..............	91,00	90,45
Hydrogène............	9,30	9,55

Densité de vapeur. — La densité de vapeur de cet

hydrure a été déterminée par la méthode de Gay-Lussac. Dans un tube gradué rempli de mercure, nous avons fait passer une ampoule de verre contenant 0,0255 de siliciure liquide. Un courant de vapeur d'eau maintenait le tube à la température de 100°, et nous avons obtenu ainsi un volume gazeux de $8^{cm^3},30$: ce qui correspond à la densité 2,37. La densité théorique pour le composé Si^2H^6 serait de 2,14.

Ces chiffres établissent donc que ce nouvel hydrure de silicium doit être représenté par la formule Si^2H^6 ou $\begin{matrix} SiH^3 \\ | \\ SiH^3 \end{matrix}$, ce qui rend ce corps comparable à l'éthane et au silicométhane.

Conclusions. — En résumé, en solidifiant, grâce à l'air liquéfié, tous les produits condensables fournis par l'attaque du siliciure de magnésium au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons obtenu un mélange qui, par fractionnement, nous a donné un gaz, le siliciure d'hydrogène SiH^4 et un corps liquide spontanément inflammable à l'air. Ce composé liquide contient en poids, pour 1^{mol} de silicium, $1^{mol},5$ d'hydrogène.

Nous lui avons attribué la formule Si^2H^6, après avoir déterminé la densité de vapeur de ce nouveau composé.

Cet hydrure liquide de silicium correspond à l'éthane; il est spontanément inflammable en présence de l'air; il peut rendre l'hydrogène ou l'hydrogène silicié SiH^4 spontanément inflammable lorsque ces gaz en contiennent des traces.

Il possède des propriétés réductrices très énergiques, décompose avec violence le tétrachlorure de carbone et l'hexafluorure de soufre; enfin, par décomposition de sa vapeur au moyen d'étincelles d'induction, il fournit un silicium amorphe de couleur jaune clair qui réduit à l'ébullition les solutions de chlorure d'or et de chlorure de mercure.

INFLUENCE RÉCIPROQUE DE DEUX OSCILLATEURS VOISINS;

PAR M. BRILLOUIN.

---

1. Je ne crois pas qu'on ait fait jusqu'à présent la théorie des réactions qu'exercent l'un sur l'autre deux oscillateurs placés à petite distance, comparable à la longueur d'onde. Cette théorie est intéressante à plus d'un titre, comme on le verra par la suite; elle est devenue indispensable depuis qu'on a entrepris des expériences d'étude d'un oscillateur au moyen d'un résonnateur placé tout près, et qu'on a énoncé comme résultat d'expérience : L'amortissement de l'onde reçue par le résonnateur [on dit même (1) : *L'amortissement de l'onde émise par l'excitateur est d'autant plus grand que la distance du récepteur à l'excitateur est moindre*!] augmente quand on rapproche le résonnateur de l'oscillateur! Un tel résultat est absurde. Chaque onde qui se propage dans l'éther a son amortissement propre indépendant de la distance. Ce qui peut dépendre de la distance, c'est l'intensité des ondes d'ordre supérieur, très amorties, que reçoit le résonnateur; c'est surtout la réaction du résonnateur sur l'oscillateur, et le changement du système vibrant quand change la distance mutuelle. C'est de cette réaction mutuelle que je veux m'occuper aujourd'hui, dans le cas le plus simple : celui de deux oscillateurs linéaires courts, assimilables chacun à un doublet électrique variable.

2. Un doublet d'axe Oz, de moment $f(\Omega t)$, produit, comme on sait, autour de lui, un champ électrique dont

(1) KIEBITZ, *Dr. Ann.*, t. V, 1901, p. 904.

les composantes sont

$$E_1 = \frac{\partial^2}{\partial x\, \partial z}\, \frac{f(\Omega t - r)}{r},$$

$$E_2 = \frac{\partial^2}{\partial y\, \partial z}\, \frac{f(\Omega t - r)}{r},$$

$$E_3 = \frac{\partial^2}{\partial z^2}\, \frac{f(\Omega t - r)}{r} - \frac{1}{\Omega^2}\, \frac{\partial^2}{\partial t^2}\, \frac{f(\Omega t - r)}{r},$$

ou en mettant en évidence les dérivées par rapport au temps, désignées par un point, $f^{\cdot}$:

$$E_1 = \frac{xz}{r^5}\left[3f + 3\frac{r}{\Omega}f^{\cdot} + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\cdot\cdot}\right],$$

$$E_2 = \frac{yz}{r^5}\left[3f + 3\frac{r}{\Omega}f^{\cdot} + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\cdot\cdot}\right],$$

$$E_3 = \frac{z^2}{r^5}\left[3f + 3\frac{r}{\Omega}f^{\cdot} + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\cdot}\right]$$
$$- \frac{1}{r^3}\left[f + \frac{r}{\Omega}f^{\cdot}\right] - \frac{1}{\Omega^2}\,\frac{1}{r}f^{\cdot\cdot}.$$

On peut considérer cette force comme résultant d'une force électrique radiale

$$\left[3f + 3\frac{r}{\Omega}f^{\cdot} + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\cdot\cdot}\right]\frac{\cos\theta}{r^3},$$

proportionnelle au sinus de la latitude $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ du point considéré, et d'une force parallèle à l'axe

$$-\frac{1}{r^3}\left[f + \frac{r}{\Omega}f^{\cdot} + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\cdot\cdot}\right],$$

indépendante de la latitude.

3. Définissons la position du second oscillateur par les deux angles θ' et ε : θ' angle de l'oscillateur avec r; ε angle des deux oscillateurs.

La force électrique due au premier, projetée sur le

second, est alors

$$E = \frac{\cos\theta\cos\theta'}{r^3}\left[3f + 3\frac{r}{\Omega}f^\bullet + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\bullet\bullet}\right]$$
$$- \frac{\cos\varepsilon}{r^3}\left[f + \frac{r}{\Omega}f^\bullet + \frac{r^2}{\Omega^2}f^{\bullet\bullet}\right].$$

Telle est l'expression de la force électromotrice induite par un élément sur un autre dans la théorie Maxwell-Hertz.

Mettons en évidence, au lieu de la distance r, la durée de propagation $\tau = r : \Omega$, et rappelons par un indice que les fonctions $f, f^\bullet$, ... représentent le moment du doublet non pas à l'époque t où l'on emploie la force électrique E, mais à l'époque $t - \tau$, puisqu'elle porte sur $(\Omega t - r)$, et ordonnons :

$$E = \frac{1}{\Omega^3\tau^3}[(3\cos\theta\cos\theta' - \cos\varepsilon)(f + \tau f^\bullet)$$
$$+ (\cos\theta\cos\theta' - \cos\varepsilon)\tau^2 f^{\bullet\bullet}]_{t-\tau}.$$

Le rôle des deux oscillateurs élémentaires est évidemment réciproque; mais la propagation empêche les réactions mutuelles d'être simultanées.

4. Soit maintenant x le moment du premier doublet à l'époque t; l'équation du mouvement de l'électricité dans ce doublet, sous l'action d'une force électrique X, est

$$x^{\bullet\bullet} + 2hx^\bullet + (a^2 + h^2)x = AX,$$

et, si cette force est connue en fonction du temps, l'équation de variation du moment est

$$x = \varepsilon^{-ht}\Big[P\sin at + P'\cos at$$
$$+ \frac{A}{a}\left(\cos at\int_0^t \varepsilon^{+ht}\sin at\, X\, dt - \sin at\int_0^t \varepsilon^{ht}\cos at\, X\, dt\right)\Big].$$

Effets d'une impulsion. — Supposons qu'à l'époque $t = 0$, X soit très grand pendant un très court

intervalle de temps, et que $X_0 = \int X\,dt$ soit fini; x ne change pas, mais $x^{\bullet}$ subit un changement brusque égal à AX_0. P′ ne change pas; mais P augmente de $AX_0 : a$, comme on le déduit de l'expression générale

$$x^{\bullet} = \varepsilon^{-ht}\Big[-(hP + aP')\sin at - (hP' - aP)\cos at + \frac{A}{a}\Big(-(h\cos at + a\sin at)\int_0^t \varepsilon^{ht}\sin at X\,dt + (h\sin at - a\cos at)\int_0^t \varepsilon^{ht}\cos at X\,dt\Big)\Big].$$

Quant aux changements brusques dans la forme de X, qui laissent les intégrales déterminées, ils ne produisent aucune discontinuité de x et de $x^{\bullet}$; mais ils en produisent dans $x^{\bullet\bullet}$ et au delà.

5. *Deux excitateurs.* — Considérons d'abord deux excitateurs qui ne sont soumis à aucune autre force électrique que leurs réactions mutuelles.

L'action du premier excitateur sur le second peut être écrite (n° 3) :

$$M(x + \tau x^{\bullet} + m\tau^2 x^{\bullet\bullet})_{t-\tau},$$

en posant

$$M = \frac{3\cos\theta\cos\theta' - \cos\varepsilon}{\Omega^3\tau^3},$$

$$m = \frac{\cos\theta\cos\theta' - \cos\varepsilon}{3\cos\theta\cos\theta' - \cos\varepsilon}.$$

Et, si nous appelons y le moment du second excitateur à l'époque t, l'action du deuxième excitateur sur le premier est aussi

$$M(y + \tau y^{\bullet} + m\tau^2 y^{\bullet\bullet})_{t-\tau}.$$

Les équations du mouvement électrique dans les deux excitateurs associés peuvent donc s'écrire

$$(1)\quad \begin{cases} x^{\bullet\bullet} + 2hx^{\bullet} + (a^2 + h^2)x = AM(y + \tau y + m\tau^2 y^{\bullet\bullet})_{t-\tau}, \\ y^{\bullet\bullet} + 2ky^{\bullet} + (b^2 + k^2)y = BM(x + \tau x^{\bullet} + m\tau^2 x^{\bullet\bullet})_{t-\tau}. \end{cases}$$

6. Considérons maintenant le cas où, tout étant en repos depuis longtemps, le premier excitateur est mis en vibration soudaine par un choc; le second, qui n'a subi aucun choc, reste en repos jusqu'à l'époque τ à laquelle commence la force électrique induite. De l'époque τ à l'époque 2τ, le premier excitateur continue d'ailleurs à vibrer comme s'il était seul, car il n'est pas encore atteint par la force électrique induite qui émane du second excitateur; mais, à l'époque 2τ, sa vibration subit une variation brusque, et le premier excitateur subit désormais la réaction du second. Comme on le voit en poursuivant cette analyse, le premier excitateur subit une variation brusque aux époques paires $0, 2\tau$, 4τ, 6τ, etc.; et le second aux époques impaires τ, 3τ, 5τ, 7τ, etc. Il n'y a rien là qui ressemble à une vibration commune synchrone et régulière.

Il en est de même si les deux excitateurs sont mis en vibration simultanément; chacun d'eux commence toujours par vibrer pendant l'espace τ comme s'il était seul; par la mise en vibration simultanée, il y a seulement superposition des effets directs et des effets induits, avec discontinuités à tous les intervalles τ.

Enfin, si la mise en vibration, au lieu d'être instantanée, est plus ou moins lente, cela n'empêche pas les réactions d'induction de se produire avec le retard 2τ et de perpétuer ainsi les discontinuités initiales.

7. Entrons dans le détail pour le cas élémentaire, celui du premier excitateur mis en train par un choc X_0, et un déplacement initial x_0.

L'équation

$$x'' + 2hx' + (h^2 + a^2)x = 0,$$

valable jusqu'à l'époque 2τ, donne

$$x = \left[x_0 \cos at + \frac{AX_0}{a} \sin at\right] \varepsilon^{-ht}.$$

A partir de l'époque τ, que nous prendrons pour ori-

gine du temps pour le second excitateur, en posant

$$t_1 = t - \tau,$$

le second excitateur est donc soumis, pendant un intervalle de temps 2τ, à la force

$$M\varepsilon^{-ht_1}\left\{\begin{aligned}&\left\{[1-h\tau+m\tau^2(h^2-a^2)]x_0+(\tau+2m\tau^2h)AX_0\right\}\cos at_1\\&+\left\{[1-h\tau+m\tau^2(h^2-a^2)]\frac{AX_0}{a}-ax_0(\tau+2m\tau^2h)\right\}\sin at_1.\end{aligned}\right.$$

Cette force n'est à aucun moment infinie; l'excitateur part donc sans vitesse, de son état de repos, avec une accélération initiale finie. Il en sera de même de toutes les variations brusques ultérieures.

Comme toujours, le résultat se présente sous une forme plus simple en mettant en évidence dans la solution seulement des exponentielles. Posons donc

$$-h+ai=\alpha, \qquad -h-ai=\alpha',$$
$$-k+bi=\beta, \qquad -k-bi=\beta'.$$

Intervalle $0 - 2\tau$:

$$x = P\varepsilon^{\alpha t} + P'\varepsilon^{\alpha' t}.$$

Intervalle $\tau - 3\tau$; $t_1 = t - \tau$:

$$y = Q\varepsilon^{\beta t_1} + Q'\varepsilon^{\beta' t_1} + p\varepsilon^{\alpha t_1} + p'\varepsilon^{\alpha' t_1},$$

avec

$$p = P\,BM\,\frac{1+\tau\alpha+m\tau^2\alpha^2}{(\alpha-\beta)(\alpha-\beta')},$$

$$p' = P'BM\,\frac{1+\tau\alpha'+m\tau^2\alpha'^2}{(\alpha'-\beta)(\alpha'-\beta')}$$

et

$$Q + Q' + p + p' = 0,$$
$$Q\beta + Q'\beta' + p\alpha + p'\alpha' = 0;$$

d'où

$$Q = BM\left[P\frac{1+\tau\alpha+m\tau^2\alpha^2}{(\alpha-\beta)(\beta'-\beta)} + P'\frac{1+\tau\alpha'+m\tau^2\alpha'^2}{(\alpha'-\beta)(\beta'-\beta)}\right],$$

$$Q' = BM\left[P\frac{1+\tau\alpha+m\tau^2\alpha^2}{(\alpha-\beta')(\beta-\beta')} + P'\frac{1+\tau\alpha'+m\tau^2\alpha'^2}{(\alpha'-\beta')(\beta-\beta')}\right].$$

Intervalle $2\tau - 4\tau$; $t_2 = t - 2\tau$.

Le premier excitateur subit une force électrique induite dont deux termes contiennent les exponentielles de même exposant que ses vibrations propres; elles reparaissent donc avec un facteur non plus constant mais linéaire en t:

$$x = P_1 \varepsilon^{\alpha t_2} + P'_1 \varepsilon^{\alpha' t_2} + q \varepsilon^{\beta t_2} + q' \varepsilon^{\beta' t_2},$$

avec

$$q = \text{Q AM} \frac{1 + \tau\beta + m\tau^2\beta^2}{(\beta - \alpha)(\beta - \alpha')},$$

$$q' = \text{Q}'\text{AM} \frac{1 + r\beta' + m\tau^2\beta'^2}{(\beta' - \alpha)(\beta' - \alpha')}$$

$$\dot{P}_1 = p\ \text{AM} \frac{1 + \tau\alpha + m\tau^2\alpha^2}{2(h + \alpha)},$$

$$\dot{P}'_1 = p'\text{AM} \frac{1 + \tau\alpha' + m\tau^2\alpha'^2}{2(h + \alpha')},$$

et pour $t_2 = 0$

$$P_1 + P'_1 + q + q' = P\varepsilon^{2\alpha\tau} + P'\varepsilon^{2\alpha'\tau},$$

$$P_1\alpha + \dot{P}_1 + P'_1\alpha' + \dot{P}'_1 + q\beta + q'\beta' = P\alpha\varepsilon^{2\alpha\tau} + P'\alpha'\varepsilon^{2\alpha'\tau},$$

pour la continuité de x et de x'. Ces deux dernières équations déterminent le terme constant dans P_1 et P'_1.

9. De la même manière, les coefficients de $\varepsilon^{\beta t}$ et $\varepsilon^{\beta' t}$ dans y deviendront linéaires pendant l'intervalle 3τ, 5τ; et plus généralement, dans x, pendant l'intervalle

$$2n\tau,\ (2n + 2)\tau,$$

les coefficients de $\varepsilon^{\alpha t}$, $\varepsilon^{\alpha' t}$ seront des polynomes de degré n et ceux de $\varepsilon^{\beta t}$, $\varepsilon^{\beta' t}$ des polynomes de degré $n - 1$; dans y, pendant l'intervalle $(2n + 1)\tau$, $(2n + 3)\tau$, tous les coefficients seront des polynomes de même degré n.

Écrivons, par exemple, les équations qui rattachent les valeurs de x pendant l'intervalle $2n\tau$, $(2n + 2)\tau$ aux

valeurs de x et de y des intervalles précédents :

$$x = P_n \varepsilon^{\alpha t_{2n}} + P'_n \varepsilon^{\alpha' t_{2n}} + q_{n-1} \varepsilon^{\beta t_{2n}} + q'_{n-1} \varepsilon^{\beta' t_{2n}},$$

$$t_{2n} = t - 2n\tau;$$

$$y = Q_{n-1} \varepsilon^{\beta t_{2n-1}} + Q'_{n-1} \varepsilon^{\beta' t_{2n-1}} + p_{n-1} \varepsilon^{\alpha t_{2n-1}} + p'_{n-1} \varepsilon^{\alpha' t_{2n-1}};$$

les indices notent le degré des polynomes.

L'équation différentielle en x donne alors

$$\begin{aligned} &q_{n-1}(\beta - \alpha)(\beta - \alpha') + 2(h + \beta)\dot{q}_{n-1} + \ddot{q}_{n-1} \\ &\quad = AM[(1 + \beta\tau + m\tau^2\beta^2)Q_{n-1} + (\tau + 2m\beta\tau^2)\dot{Q}_{n-1} + m\tau^2\ddot{Q}_{n-1}] \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} &2(h + \alpha)\dot{P}_n + \ddot{P}_n \\ &\quad = AM[(1 + \alpha\tau + m\tau^2\alpha^2)p_{n-1} + (\tau + 2m\alpha\tau^2)\dot{p}_{n-1} + m\tau^2\ddot{p}_{n-1}] \end{aligned}$$

et les analogues en q'_{n-1}, P'_n.

Les conditions de continuité de x et $\dot{x}$ donnent, pour $t_{2n} = 0$,

$$\begin{aligned} &P_n + P'_n + q_{n-1} + q'_{n-1} \\ &\quad = P_{n-1}\varepsilon^{2\alpha\tau} + P'_{n-1}\varepsilon^{2\alpha'\tau} + q_{n-2}\varepsilon^{2\beta\tau} + q'_{n-2}\varepsilon^{2\beta'\tau}. \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} &\alpha P_n + \dot{P}_n + \alpha' P'_n + \dot{P}'_n + \beta q_{n-1} + \dot{q}_{n-1} + \beta' q'_{n-1} + \dot{q}'_{n-1} \\ &\quad = (\alpha P_{n-1} + \dot{P}_{n-1})\varepsilon^{2\alpha\tau} + (\alpha' P'_{n-1} + \dot{P}'_{n-1})\varepsilon^{2\alpha'\tau} \\ &\quad\quad + (\beta q_{n-2} + \dot{q}_{n-2})\varepsilon^{2\beta\tau} + (\beta' q'_{n-2} + \dot{q}'_{n-2})\varepsilon^{2\beta'\tau}, \end{aligned}$$

équations qui déterminent les deux constantes de P_n et de P'_n, au moyen de toutes les autres.

Les équations en Q, p, pour l'intervalle suivant impair relatif à y, sont tout à fait analogues et se formeraient facilement.

10. Lorsqu'un résonnateur de dimensions comparables à l'excitateur est placé dans son voisinage, de manière à pouvoir réagir sur l'excitateur, on voit que le caractère du mouvement est rendu extrêmement complexe par ces troubles périodiques, et la sommation de zéro à l'infini d'un effet quelconque et surtout d'un effet proportionnel

au carré du moment électrique paraît difficilement abordable. Il ne semble pas possible d'entreprendre actuellement la discussion d'expériences comme celles de M. Kiebitz; il faut trouver une autre méthode d'intégration plus appropriée au calcul; j'espère y parvenir prochainement.

Conséquences au point de vue des théories moléculaires. — Le résultat qualitatif le plus intéressant est relatif aux théories moléculaires; il est indépendant de la théorie électromagnétique de la lumière; il ne dépend que de l'existence de la propagation, et du retard qui en résulte. Quelle que soit la nature de la variable représentée par x, la loi de sa variation en présence d'un autre corps caractérisé par la variable y, sera définie par des équations du même genre, dont le premier membre est l'équation du pendule amorti, et dont le second membre (réaction du second vibrateur) est une fonction linéaire de la seconde variable et de ses dérivées, avec un retard τ dépendant de la distance.

Les discontinuités qui se renouvellent après des intervalles 2τ, 4τ, etc. pour chaque vibrateur portent toujours sur l'accélération, et sa dérivée par rapport au temps. Pendant chaque intervalle, l'état du vibrateur est représenté par une somme de termes formés en multipliant l'exponentielle propre à l'un ou l'autre des vibrateurs par un polynome dont le degré croît d'une unité à chaque nouvel intervalle 2τ.

Telle est la nature des discontinuités qui doivent intervenir dans une théorie moléculaire des solides, et y jouer un rôle analogue à celui que jouent les chocs dans la théorie cinétique des gaz, ou plutôt les rencontres dans la théorie moléculaire des fluides, où d'ailleurs ces mêmes sauts brusques de l'accélération vibratoire ne sont peut-être pas négligeables pour les molécules polyatomiques.

Dans la théorie de la conductibilité thermique, les échanges d'énergie ainsi régis ne peuvent être non plus

négligés, soit qu'on leur attribue un rôle prépondérant, soit qu'on les regarde comme superposés à la transmission due au mouvement des ions selon les vues de Riecke et de Drude, qui d'ailleurs ne va pas sans quelques difficultés.

Enfin, ce sont certainement ces discontinuités répétées qui, dans un corps à température uniforme, établissent le rayonnement *noir* dont les ingénieux raisonnements fondés sur le principe de Döppler et la Thermodynamique électromagnétique ne font pas soupçonner le mécanisme.

Malheureusement l'intégrale qui nous fournit si clairement la notion des discontinuités du mouvement ne se prête pas du tout à l'étude des réactions mutuelles d'un grand nombre de vibrateurs. Il faut former pour cela une intégrale analogue à la série de Fourier, qui, en masquant les discontinuités, permet de les faire entrer dans le calcul; cela ne paraît pas impossible; je compte revenir bientôt sur ce sujet.

RECHERCHES SUR L'OXYDE DE ZINC;

PAR M. DE FORCRAND.

La chaleur d'oxydation des métaux, qu'il serait fort utile de connaître très exactement, est, en général, assez incertaine, si l'on en juge par les résultats discordants publiés par les différents auteurs. La stabilité des hydrates que forment ces oxydes est aussi très mal connue. Enfin, plusieurs d'entre eux forment des composés suroxydés dont la constitution est tout à fait problématique.

J'ai cherché à élucider ces diverses questions pour l'un des métaux les plus communs, le zinc. Il est probable d'ailleurs que les conclusions que je formulerai à la suite de l'exposé de ces recherches pourront être généralisées et

appliquées à l'oxydation et à la suroxydation d'autres métaux.

Examinons d'abord quels sont les faits connus :

1° Chaleur d'oxydation du zinc.

Les premières déterminations publiées pour la chaleur d'oxydation des métaux ont été faites par combustion directe, procédé qui laissait toujours quelques doutes, surtout avant l'emploi de la bombe calorimétrique. C'est ainsi que Dulong [1], puis Andrews [2], ont proposé successivement :

$$\text{Zn sol.} + \text{O gaz} = \text{ZnO sol.} + 84^{\text{Cal}},80 \quad \text{et} \quad + 85^{\text{Cal}},86.$$

Favre et Silbermann [3] ont obtenu ensuite $+ 84^{\text{Cal}},34$ et $+ 83^{\text{Cal}},15$ en employant la méthode indirecte, c'est-à-dire en dissolvant séparément dans le même acide étendu d'une part le métal et de l'autre son oxyde. Ils ont trouvé ainsi :

		Cal
Avec l'acide sulfurique.	Dissolution de Zn......	+ 37,48
	» » ZnO....	+ 22,14
Avec l'acide chlorhydrique.	» » Zn......	+ 32,25
	» » ZnO....	+ 18,10

En prenant 69^{Cal} pour la chaleur de formation de l'eau [4], ces données conduisent aux nombres $+ 84^{\text{Cal}},34$ et $+ 83^{\text{Cal}},15$ rapportés plus haut.

En 1871, M. Ditte [5] a repris ces expériences et est arrivé aux résultats suivants :

---

(1) *Ann. de Pogg.*, t. XLV, p. 641. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVII, p. 444, en note, et BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 305.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. LXXV, p. 244.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVII, 1853, p. 441-442.

(4) En réalité, Favre et Silbermann adoptaient $+ 70^{\text{Cal}}$ pour la chaleur de formation de l'eau, ce qui donnerait des nombres plus élevés de 1^{Cal}.

(5) *Comptes rendus*, t. LXXII, 1871, p. 762 et 858, et t. LXXIII, 1871, p. 108 et 111.

D'abord la chaleur de dissolution de Zn dans l'acide sulfurique étendu ne serait pas $+37^{Cal},48$, mais $+39^{Cal},09$. En outre il a obtenu, pour la dissolution de l'oxyde anhydre dans le même acide, des nombres très différents suivant l'état et le mode de préparation de cet oxyde.

Dissolution dans l'acide sulfurique étendu :

		Cal
(*a*)	de ZnO provenant de la calcination du nitrate au rouge sombre	+ 19,58
(*b*)	de ZnO provenant de la dessiccation à 350° pendant 4 heures de l'oxyde précipité	+ 20,02
(*c*)	de ZnO provenant de la dessiccation au rouge sombre pendant quelques instants	+ 22,31
(*d*)	de ZnO provenant de la calcination au rouge blanc pendant 1 heure de l'oxyde précipité ou de l'oxyde du nitrate	+ 24,58

Ces quatre nombres fourniraient ($+69^{Cal}$ étant la chaleur de formation de l'eau), pour la chaleur de formation de l'oxyde :

	Cal
(*a*)	+ 88,51
(*b*)	+ 88,07
(*c*)	+ 85,78
(*d*)	+ 83,51

c'est-à-dire des nombres qui pourraient varier de 5^{Cal}, soit $\frac{1}{17}$ de leur valeur, suivant la température à laquelle a été porté l'oxyde avant de le dissoudre.

Sans doute ces résultats sont conformes, d'une manière générale, aux faits indiqués depuis longtemps par Chevreul, et souvent rappelés depuis, que la plupart des oxydes métalliques changent d'état lorsqu'on les calcine à une température de plus en plus élevée (*oxydes cuits*), que leur densité augmente, et qu'ils semblent se polymériser de plus en plus.

Cependant ils conduiraient à cette conclusion peu conforme aux analogies que, s'il y a polymérisation progressive, elle est *endothermique* et correspond à une absorp-

tion de chaleur de 5^{Cal} entre les deux termes extrêmes.

Aussi, quelques mois plus tard ([1]), ces expériences de M. Ditte ont été critiquées par Marignac, qui pense qu'elles ne donnent pas la loi du phénomène et attribue les résultats observés (sans le démontrer cependant) à l'emploi du calorimètre à mercure utilisé dans toutes les déterminations citées jusqu'ici.

Malheureusement Marignac, dans sa critique, ne donne pas d'expériences bien précises. Il se contente de refaire certaines déterminations dans un calorimètre à eau sans s'attacher à apporter, à chaque mesure, les corrections exactes nécessaires. Il en résulte que son travail laisse beaucoup de doutes dans l'esprit. Pour lui, les différents oxydes de zinc, quelle que soit la température à laquelle ils ont été portés, ont tous la même chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique, laquelle serait de $22^{Cal},27$ pour 65^g de zinc ([2]).

En combinant ce nombre avec celui que M. Ditte obtient pour la dissolution du métal ($+ 39^{Cal},09$ pour 66^g, soit $+ 38^{Cal},50$ pour 65^g) on trouverait la valeur constante (d'après Marignac) :

$$Zn + O = ZnO + 85^{Cal},23.$$

On remarquera que les nombres publiés en dehors des expériences de M. Ditte sont compris entre les deux limites extrêmes qu'il donne; mais il est impossible de supposer que toutes les divergences qu'ils présentent s'expliquent parce que les oxydes employés auraient été portés à des températures différentes. Ainsi, les deux oxydes obtenus par Dulong et par Andrews ont été produits par combustion; d'après les expériences de M. Ditte, ils auraient dû

([1]) Marignac fait remarquer en outre que l'oxyde de zinc précipité retient un peu d'eau, même à une température élevée, et qu'il en est de même de la magnésie.

([2]) *Archives des Sciences naturelles,* t. XLII, 1871, p. 209.

donner (au lieu de $84^{Cal},80$ et $85^{Cal},86$) des nombres identiques et plutôt inférieurs à $83^{Cal},51$.

Il y a d'ailleurs, à propos de tous ces nombres, une correction à faire aux résultats publiés, qui provient de ce que les différents observateurs n'ont pas adopté pour le zinc le même poids atomique. Les uns prennent 65, d'autres 66, ou bien 65,33, ou encore 64. L'écart maximum est de 3 pour 100; il rend les comparaisons difficiles et peu rigoureuses, car il peut aussi bien exagérer que diminuer les différences entre les nombres publiés.

Si l'on refait les calculs en adoptant uniformément pour le poids atomique du zinc le nombre 65, qui paraît aujourd'hui exact à $\frac{1}{1000}$ près environ, on trouve :

		Cal	
Dulong		84,37	
Andrews		87,20	
Favre et Silbermann		84,04	Moyenne : $83^{Cal},46$
		82,88	
Marignac		85,23	
Ditte	(*a*)	88,16	
	(*b*)	87,73	
	(*c*)	85,46	
	(*d*)	83,22	

La moyenne de tous ces résultats donnerait $+ 85^{Cal},06$.

L'écart reste toujours de 5^{Cal} environ et la différence devient même plus grande entre les deux premiers nombres, sans qu'il soit possible d'attribuer ces faits uniquement à des différences de condensation; ainsi M. Ditte donne $83^{Cal},22$ pour un oxyde calciné à haute température, alors qu'Andrews propose $87^{Cal},20$. Il en résulte que, lorsque l'on a besoin de cette donnée soit pour le calcul des piles dont le zinc fait partie, soit pour raisonner certaines réactions métallurgiques, soit pour en déduire la chaleur de formation des autres combinaisons du zinc, on se trouve en présence d'une incertitude fâcheuse dont l'importance peut, dans certains cas, dépasser le nombre que l'on calcule.

2° Chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc.

Jusqu'à ces dernières années, tous les livres reproduisaient le résultat donné par Thomsen ([1]) et calculé de la manière suivante :

	Cal
Zn dissous dans 2 H Cl dissous............	+34,20 ([2])
ZnO, H^2O précipité + 2 H Cl dissous.....	+19,88
$H^2 + O = H^2O$ liq....................	+68,36
$Zn + O = ZnO$ sol......................	+85,43

d'où Thomsen déduit :

$Zn + O + H^2O$ liq. = ZnO, H^2O sol.....	+82,68

et

$ZnO + H^2O$ liq. = ZnO, H^2O sol........	— 2,75
$ZnO + H^2O$ sol. = ZnO, H^2O sol........	— 4,18

ce qui montrerait que la chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc anhydre est négative; résultat tout à fait paradoxal et peu vraisemblable pour les deux raisons suivantes :

1° Tous les autres oxydes métalliques susceptibles de s'hydrater ont une chaleur d'hydratation positive;

2° En fait, l'hydrate d'oxyde de zinc précipité (le seul que l'on prépare ordinairement) se déshydrate très difficilement; je montrerai même qu'à ce point de vue il est tout à fait exceptionnel. Sa chaleur de formation doit donc être positive à partir de l'eau et de l'oxyde anhydre.

Il est vrai que les déductions de Thomsen s'appuient sur deux données manifestement erronées : la chaleur de formation de l'eau est $+69^{Cal}$ et non pas $+68^{Cal},36$; et le nombre $+85^{Cal},43$, qu'il prend comme moyenne des déterminations connues de la chaleur de formation de l'oxyde anhydre, doit être ramené en réalité à $+85^{Cal},06$, si l'on

([1]) *Thermochem. Untersuch.*; t. III, 1883, p. 294.

([2]) Pour 65g de zinc; on a vu plus haut que Favre et Silbermann avaient donné pour la même réaction $+32^{Cal},25$ pour 66g de zinc, soit $+31^{Cal},76$ pour 65g. Ces nombres sont certainement trop faibles l'un et l'autre.

rapporte les nombres uniformément à 65g de zinc. Cependant, en faisant cette double correction, on trouve encore :

	Cal
$Zn + O + H^2O$ liq. $= ZnO, H^2O$ sol.....	$+83,32$
$ZnO + H^2O$ liq. $= ZnO, H^2O$ sol....	$-1,74$
$ZnO + H^2O$ sol. $= ZnO, H^2O$ sol.....	$-3,17$

et la chaleur d'hydratation reste négative; l'anomalie persiste, et, pour la faire disparaître, il faut admettre que les données de Thomsen sont inexactes, aussi bien

ZnO, H^2O précipité $+ 2HCl$ dissous.... $+19^{Cal},88$

que

$Zn + 2HCl$ dissous.................... $+34^{Cal},20$

Ces dernières années, M. Massol (1) est revenu incidemment sur ce sujet. Il a dissout séparément dans un même acide étendu (l'acide malonique), d'une part de l'oxyde de zinc précipité qu'il avait desséché à 100° pendant plusieurs heures, d'autre part le même oxyde chauffé à 250° jusqu'à poids constant. Il a obtenu ainsi :

Oxyde hydraté.......	$+11^{Cal},05$	différence..	$4^{Cal},32$
Oxyde déshydraté....	$+15^{Cal},37$		

En réalité, aucun de ces deux oxydes n'a été analysé, mais, conformément aux idées reçues, il était naturel de supposer que l'oxyde précipité desséché à 100° était ZnO, H^2O. De plus, cet oxyde ayant perdu à 250° environ 18,18 pour 100 d'eau, soit à peu près la quantité qui correspond à H^2O pour ZnO, H^2O pris comme point de départ (en réalité l'hydrate avait perdu 17 pour 100 d'eau), on devait en conclure que l'oxyde séché à 250° était devenu ZnO, ou du moins ne retenait plus que $\frac{1}{18}$ de molécule d'eau. Dès lors on pouvait écrire :

ZnO sol. $+ H^2O$ liq. $= ZnO, H^2O$ sol.... $+4^{Cal},32$ environ

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XV, 1896, p. 1105.

ou, plus exactement :

$$\text{Zn O sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} = \text{Zn O}, \text{H}^2\text{O sol.} \ldots\ldots\ldots +4^{\text{Cal}},62$$

et

$$\text{Zn O sol.} + \text{H}^2\text{O sol.} = \text{Zn O}, \text{H}^2\text{O sol.} \ldots\ldots\ldots +3^{\text{Cal}},19$$

Or, si l'on compare le nombre $+4^{\text{Cal}},62$ de M. Massol avec le résultat de Thomsen, $-2^{\text{Cal}},75$, et même $-1^{\text{Cal}},74$ après correction, on trouve une différence de $7^{\text{Cal}},37$, ou au moins de $6^{\text{Cal}},36$, ce qui montre que la valeur et même le signe de la chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc sont assurément fort mal connus. Même en admettant la rectification proposée par M. Massol, il y avait intérêt à rechercher les causes de cette discordance.

3° Peroxyde de zinc.

Dans son beau travail sur l'eau oxygénée, Thénard ([1]), dès 1818, annonçait que l'hydrate d'oxyde de zinc précipité, traité à froid par l'eau oxygénée, pouvait fixer une dose d'oxygène un peu plus grande que celle qu'il contenait à l'état de protoxyde.

Ce résultat a été confirmé et précisé depuis par les recherches de M. R. Haass ([2]) et de M. Kouriloff ([3]).

M. Haass a préparé ce peroxyde en arrosant l'hydrate d'oxyde de zinc précipité avec de l'eau oxygénée, ou bien en le dissolvant dans le peroxyde d'hydrogène additionné d'acide chlorhydrique et précipitant ensuite par l'ammoniaque. Il obtient ainsi des produits dans lesquels le dosage du zinc et de l'oxygène en excès lui donne des nombres assez constants. Pour le rapport de l'oxygène du protoxyde à l'oxygène fixé, il trouve de 1 : 0,58 à 1 : 0,67, ce qui peut se traduire par les formules :

$$\text{Zn}^5\text{O}^8 \quad \text{et} \quad \text{Zn}^3\text{O}^5.$$

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. IX, 1818, p. 55, et *Traité de Chimie*, 6e édition, t. II, 1834, p. 292.

([2]) *Berichte*, t. XVII, 1884, p. 2249.

([3]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIII, 1891, p. 429.

Il écarte d'ailleurs l'idée de la présence de l'eau oxygénée simplement retenue mécaniquement par le protoxyde, car ces précipités avaient toujours été lavés soigneusement jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction de l'eau oxygénée; en outre, ces corps résistent à une température de 120° sans céder de l'oxygène.

Mais l'auteur n'a pas dosé l'eau dans ces différents produits.

Il annonce en outre que l'oxyde de cadmium hydraté se comporte à peu près de la même manière, ainsi que l'oxyde de magnésium et celui de manganèse.

M. Kouriloff a opéré à chaud, en faisant évaporer au bain-marie et à l'air libre de l'eau oxygénée étendue (à 1 pour 100 en poids) avec de l'hydrate d'oxyde de zinc (ou de cadmium). Après plusieurs évaporations ainsi conduites, et en ajoutant chaque fois une nouvelle dose d'eau oxygénée, M. Kouriloff obtient avec l'oxyde de zinc une matière blanche qu'il lave et dessèche dans le dessiccateur à acide sulfurique. La poudre sèche contient en réalité du carbonate de zinc provenant de la carbonatation à l'air, de l'eau, du protoxyde de zinc et un excès d'oxygène fixé. Les analyses qu'il donne, déduction faite du carbonate (supposé anhydre), conduisent à :

$$ZnO^{1,46} + 0,63\,H^2O,$$

et il propose d'admettre

$$Zn^2O^3, H^2O,$$

soit

$$ZnO, H^2O + ZnO^2,$$

formule qui ne s'accorde qu'à peu près avec le résultat trouvé.

Ce serait donc une combinaison équimoléculaire de bioxyde anhydre et de protoxyde hydraté normal $Zn(OH)^2$.

Il est à peine besoin de faire remarquer que ces résultats

manquent de netteté, que notamment l'état d'hydratation de ces produits suroxydés est mal connu, et qu'ils paraissent répondre à des rapports d'atomes assez compliqués pour le zinc et l'oxygène. J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelques relations entre la constitution de ces corps et celle des hydrates de protoxyde précipités, les uns et les autres étant des produits condensés et polymérisés, et j'ai repris méthodiquement l'étude des trois questions posées, en m'aidant de la thermochimie.

I. — Chaleur d'oxydation du zinc.

J'ai constamment employé la méthode indirecte qui consiste à dissoudre séparément le zinc métallique et son oxyde anhydre dans un même acide étendu ; elle permet, en effet, de comparer entre elles les chaleurs de formation des oxydes préparés par des procédés différents.

Un fragment de zinc pur a été dissous partiellement dans l'acide sulfurique étendu additionné d'une trace de chlorure de platine. J'ai fait cette opération en utilisant un appareil dont je me suis servi antérieurement pour étudier l'action des métaux alcalins sur l'alcool absolu ([1]). Cet appareil, tout en verre soudé, plongeait dans l'eau du calorimètre. Lorsque l'élévation de température paraissait suffisante (+ 1° environ), on enlevait le fragment de zinc dont la perte de poids donnait la quantité de métal dissous.

Toutes corrections faites, cette opération m'a donné : $+39^{Cal},21$ pour la dissolution de 65^{g} de zinc.

Ce nombre est assez voisin de celui de M. Ditte, $+39^{Cal},09$ ([2]), mais il s'écarte notablement de celui de

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XI, août 1887.

([2]) Il est vrai que ce nombre $39^{Cal},09$ est rapporté à 66^{g} de zinc. Pour 65^{g} il deviendrait $+38^{Cal},50$.

Favre et Silbermann, $+36^{Cal},91$ pour 65^g (calorimètre à mercure).

C'est ce nombre, $+39^{Cal},21$ (déterminé à $+20°$), que j'emploierai dans tous les calculs qui vont suivre.

J'ai ensuite préparé l'oxyde anhydre par quatre procédés différents :

A. *Par déshydratation de l'hydrate* ZnO,H^2O *cristallisé.* — Cet hydrate est très pur et correspond exactement à la formule ZnO,H^2O. Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air sec, au bain d'huile, en élevant très lentement la température, on constate qu'il perd presque toute son eau à $+125°$, et brusquement. L'analyse montre cependant qu'il en retient toujours 1 ou 2 centièmes, de sorte que le résidu répond à la formule $ZnO + 0,05\,H^2O$ ou $ZnO + 0,10\,H^2O$. Ces dernières traces d'eau ne s'éliminent qu'à une température très élevée. Mais on peut sans erreur sensible déduire de la chaleur de dissolution (dans SO^4H^2 étendu) de ce résidu la chaleur dégagée par la fixation de 0,90 à 0,95 H^2O, et calculer proportionnellement ce que serait la chaleur de dissolution de l'oxyde anhydre.

J'ai trouvé ainsi :

ZnO anhydre + SO^4H^2 étendu .... $+25^{Cal},24$

et par suite :

$Zn + O = ZnO$ $(+39^{Cal},21 + 69^{Cal},00 - 25^{Cal},24)$ .. $+82^{Cal},97$

B. *Par décomposition du nitrate.* — L'azotate de zinc, préalablement desséché à 100°, est chauffé dans un ballon de verre jusqu'à ce qu'il soit décomposé et que le poids du résidu soit constant, dans un courant d'air sec. Il n'est pas nécessaire d'atteindre le rouge sombre. Vers 300°, au bout de 2 heures, la décomposition est complète. Je l'ai cependant maintenu encore pendant 4 heures

à 350°. Ce corps est pulvérulent, jaune verdâtre à froid et cristallin.

J'ai trouvé pour sa chaleur de dissolution dans SO^4H^2 étendu :

$$+25^{Cal},21 \text{ (1)}.$$

C'est sensiblement le même nombre que le précédent; par suite, sa chaleur de formation,

$$+39^{Cal},21+69^{Cal},00-25^{Cal},21=+83^{Cal},00,$$

est à peu près la même que celle de l'oxyde provenant de l'hydrate cristallisé. Ce nombre, $+83^{Cal},00$ environ, me paraît caractériser l'oxyde anhydre préparé à basse température (+125° ou +350°). Il indique que le degré de condensation ne change pas dans ces limites de températures.

C. *Par déshydratation de l'hydrate précipité.* — L'hydrate précipité étant préparé par le procédé bien connu : précipitation à froid par la potasse d'une dissolution d'un sel de zinc (de préférence l'azotate), puis lavages prolongés, et dessiccation sous cloche.

Ici j'ai rencontré des particularités inattendues sur lesquelles je reviendrai plus loin, cet hydrate précipité retenant de l'eau avec une énergie extraordinaire. Ce n'est qu'à la température du rouge blanc (lampe d'émailleur agissant sur quelques décigrammes placés dans une capsule de platine) que j'ai pu obtenir l'oxyde absolument anhydre, et encore faut-il prolonger l'expérience pendant 5 minutes au moins. On ne peut pas d'ailleurs mettre cette perte de poids sur le compte d'une volatilisation ou d'une dissociation, car l'oxyde anhydre est absolument fixe et stable à cette température, comme je m'en suis assuré.

Dans cet état, l'oxyde anhydre calciné se dissout dans SO^4H^2 étendu en dégageant $+23^{Cal},91$.

(1) On remarquera que ce nombre est très différent de celui obtenu par M. Ditte : $+19^{Cal},58$.

Ce nombre est vraiment très voisin de celui que donne M. Ditte, $+24^{Cal},58$ (1), pour un oxyde calciné au rouge blanc pendant 1 heure et aussi pour l'oxyde du nitrate traité de la même manière.

On en déduit pour la chaleur de formation :

$$Zn + O = ZnO \ldots\ldots \quad +84^{Cal},30$$

D. *Par combustion directe du zinc dans l'oxygène sec.* — C'est le *nihil album* des alchimistes. Cet oxyde est en fait préparé à une température beaucoup plus élevée que la précédente. Il se dissout dans le même acide sulfurique en dégageant $+23^{Cal},51$, ce qui donne pour sa chaleur de formation :

$$Zn + O = ZnO \ldots\ldots \quad +84^{Cal},70$$

Ainsi, les quatre échantillons préparés à des températures de plus en plus élevées ont pour chaleur de formation :

	Cal
Oxyde préparé à 125°	+82,97
Oxyde préparé à 350°	+83,00
Oxyde préparé au rouge blanc	+84,30
Oxyde préparé à la température de combustion du zinc	+84,70

ces nombres formant une série croissante.

Ce qui montre que si, conformément aux analogies, l'oxyde de zinc se polymérise de plus en plus par la chaleur, cette polymérisation *dégage* de la chaleur, le phénomène étant exprimé thermiquement par la différence positive $+84^{Cal},70 - 82^{Cal},97 = +1^{Cal},73$.

Et si l'on admet que l'oxyde préparé à 125° n'est pas condensé et a pour poids moléculaire 81, on a :

$$n\,ZnO = (ZnO)^n + n \times 1^{Cal},73.$$

(1) Ou plutôt $+24^{Cal},27$ pour 65g de zinc.

Comme tout phénomène *exothermique* provoqué par une élévation de température, la polymérisation de l'oxyde de zinc n'est pas *réversible*. En effet, l'oxyde calciné au rouge blanc (chaleur de dissolution $+23^{Cal},91$) conserve cet état polymérisé même quand on le laisse refroidir très lentement, ou bien lorsqu'on le conserve pendant longtemps à froid. Un échantillon de la maison Kahlbaum, préparé par calcination au rouge blanc de l'hydrate précipité, conservé depuis plusieurs années en flacons bien bouchés et resté absolument anhydre, m'a donné $+23^{Cal},91$ comme chaleur de dissolution. Après une nouvelle calcination au rouge blanc, j'ai encore retrouvé $+23^{Cal},91$.

On remarquera encore que le nombre $+84^{Cal},70$, qui correspond à l'oxyde produit par combustion, s'écarte beaucoup de celui donné par Andrews ($+87^{Cal},20$), et se confond au contraire avec celui proposé par Dulong ($+84^{Cal},37$) précisément pour l'oxyde de combustion.

Dans le calcul des réactions métallurgiques, c'est un nombre un peu inférieur à $+84^{Cal},70$, voisin de $+84^{Cal},30$ qu'il faut adopter, la température de formation de l'oxyde par grillage de la blende, par exemple, ne devant pas dépasser le rouge blanc.

Quant au calcul des piles dont le zinc fait partie, il exige la connaissance des deux données

$$Zn + O = ZnO$$

et

$$ZnO + SO^4H^2 \text{ dissous} = ZnSO^4 \text{ dissous}$$

ou plutôt de leur somme, laquelle est constante pour les différents états de l'oxyde de zinc, et égale à $+108^{Cal},21$.

Bien entendu, cette somme varie avec la nature de l'acide employé; ainsi, d'après mes expériences, l'oxyde, qui donne $+23^{Cal},91$ avec SO^4H^2 dissous, fournit seulement $+20^{Cal},23$ avec $2HCl$ étendu. La somme serait alors $+104^{Cal},53$.

Enfin, toutes les fois qu'il s'agit de l'oxyde précipité plus ou moins desséché, il ne faut pas oublier que cet oxyde ne devient anhydre qu'à la température du rouge blanc maintenue pendant plusieurs minutes. Si l'on se contente de dessécher à 250°, à 350°, au rouge sombre ([1]), et même au rouge vif, pendant quelques instants; on obtient non pas l'oxyde anhydre, mais un hydrate condensé plus ou moins déshydraté. C'est là la principale cause de la divergence entre les nombres publiés jusqu'ici. Si l'on suppose que de pareils produits sont formés par l'oxyde anhydre, on commet une erreur pour les trois raisons suivantes :

1° Ces produits ne représentent pas un oxyde simple ZnO non condensé, mais un polymère, et la chaleur de polymérisation (+ 1,73) n'est pas négligeable;

2° Ils sont hydratés, et la chaleur d'hydratation est assez grande, comme on le verra plus loin, pour compliquer le phénomène observé;

3° Enfin, ils sont hydratés alors qu'on les suppose anhydres, de sorte que, si l'on en pèse 81^g, on n'a pas en réalité le poids moléculaire de ces produits, mais un poids notablement inférieur à ce poids moléculaire, de sorte que le nombre obtenu doit être trop élevé, la différence pouvant atteindre 10 à 15 pour 100 de la quantité à mesurer.

Ces trois causes d'erreur peuvent d'ailleurs se compenser en partie, mais leur résultante a pour effet de donner un nombre inexact de plusieurs calories. De là les divergences remarquées entre les résultats publiés par MM. Marignac, Ditte, Thomsen, Massol et les miens.

Enfin ces résultats doivent nous conduire à modifier presque toutes les données actuellement acceptées pour exprimer la chaleur de formation des composés du zinc.

([1]) Marignac (*loc. cit.*) avait déjà signalé ce fait, mais en lui attribuant moins d'importance.

La plupart, en effet, sont calculées d'après la réaction d'un acide étendu sur l'oxyde de zinc *précipité* auquel on attribue inexactement la composition de l'hydrate normal ZnO,H^2O. Bien plus, cette réaction de l'acide étendu sur l'hydrate précipité est elle-même très souvent calculée par la réaction indirecte de la potasse sur le sel de zinc dissous, ce qui n'est pas correct, ainsi que M. Berthelot l'a fait remarquer à diverses reprises, parce que non seulement l'oxyde précipité est alors dans un état de condensation et d'hydratation mal connu, mais parce qu'il peut retenir des sels basiques ou des zincates.

En réalité, il n'y aurait que deux procédés de calcul inattaquables :

1° Dissoudre directement le zinc pur dans différents acides;

2° Y dissoudre non pas un oxyde précipité qui a une constitution mal connue au moment où on l'emploie, mais l'hydrate d'oxyde cristallisé de Runge-Nicklès ZnO,H^2O, qui n'est point condensé. On en déduirait la chaleur de dissolution de ZnO non condensé ou du métal lui-même, d'après mes expériences.

Ainsi, pour le sulfate de zinc, M. Berthelot donne dans sa *Thermochimie* (1) :

$$S + O^4 + Zn = SO^4Zn \text{ sol} \ldots\ldots \quad +229^{Cal},6$$

d'après des déterminations indirectes incertaines. En réalité, il faut raisonner ainsi :

	Cal
$S + O^4 + H^2 + aq$	+210,1
SO^4H^2 diss. + Zn.............	+ 39,21
$SO^4Zn + aq$	+ 18,4

d'où

$$S + O^4 + Zn = SO^4Zn \text{ sol} \ldots\ldots \quad +230,91$$

Pour le chlorure $ZnCl^2$, au lieu du nombre ad-

mis $+97^{Cal},4$, je trouve

	Cal	
$Cl^2 + H^2 + aq$	$+78,80$	
$2HCl$ dissous $+ Zn$	$+35,53$	(1)
$ZnCl^2 + aq$	$+15,60$	

Pour le bromure et l'iodure, au lieu de $+83^{Cal},8$ et $+62^{Cal},9$, je trouve

$$+85^{Cal},13 \quad \text{et} \quad +64^{Cal},23,$$

en admettant pour la chaleur de dissolution du métal le même nombre qu'avec $2HCl$.

D'une manière générale, tous les nombres publiés doivent être augmentés de $+1^{Cal},33$ environ.

II. — Chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc.

J'ai indiqué plus haut qu'il existe un écart considérable entre les nombres publiés par Thomsen et par M. Massol pour la chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc ($7^{Cal},37$ ou $6^{Cal},36$), différence qui rend incertains non seulement la valeur, mais même le signe de la quantité à mesurer.

Pour reprendre cette question, j'ai préparé l'hydrate, ou plutôt les hydrates d'oxyde de zinc, par trois procédés différents :

1° *Hydrate cristallisé* ZnO, H^2O. — Cet hydrate et son mode de préparation ont été indiqués par Runge (2)

---

(1) Calculé en faisant dissoudre séparément l'oxyde anhydre calciné et l'hydrate cristallisé dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique étendus. La différence entre les deux acides est de $3^{Cal},68$. Donc si $Zn + SO^4H^2$ étendu dégage $+39^{Cal},21$, on aura :

$Zn + 2HCl$ étendu .... $+35^{Cal},53$

d'où

$Zn + Cl^2 = ZnCl^2$ sol............. $+98^{Cal},73$

(2) *Ann. de Pogg.*, t. XVI, p. 129.

dans un travail déjà ancien, et l'étude de ces cristaux a été reprise par J. Nicklès en 1848 ([1]).

Le procédé de préparation consiste à faire agir lentement à froid des lames de zinc sur une dissolution concentrée d'ammoniaque en présence de tournure de fer. Le fer ne prend part à la réaction que pour former avec le zinc une pile qui décompose l'eau de la dissolution; l'hydrogène se dégage constamment par petites bulles, et l'oxygène attaque peu à peu les lames de zinc jusqu'à leur épuisement complet, en formant au bout de quelques jours sur les parois du flacon, sur les lames de zinc et sur la tournure de fer une infinité de petits cristaux très brillants, orthorhombiques, constitués par un hydrate d'oxyde de zinc ayant exactement la formule ZnO, H^2O, dont l'étude cristallographique est due à Nicklès.

Les dimensions de ces cristaux peuvent atteindre de 1^{mm} à 2^{mm} au bout de 10 à 15 jours. On les détache mécaniquement, on les lave à l'eau distillée et on les dessèche à l'air sur des plaques poreuses ou sur du papier à filtrer. Ils sont tout à fait exempts d'ammoniac et inaltérables à l'air à la température ordinaire.

Les plus purs sont ceux recueillis sur les parois des flacons; ils ne retiennent que quelques traces de rouille à peine dosables. Ceux qui se sont formés sur les lames de zinc peuvent retenir un peu de zinc libre. Ceux qui se sont déposés sur la tournure de fer sont souvent incolores et très purs, mais beaucoup contiennent une matière noire, brillante, emprisonnée dans les cristaux incolores comme les inclusions de certains quartz. Cette matière, déjà signalée par Nicklès, ne contient que très peu de fer. J'ai analysé quelques décigrammes de ces cristaux qui contenaient chacun à peu près autant de substance incolore que de substance noire, et trouvé seulement 0,51

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXII, p. 31.

pour 100 de fer. Le reste était formé par de l'hydrate d'oxyde de zinc pur ZnO, H^2O, comme les cristaux complètement incolores ([1]). Cette matière noire ne me paraît donc pas différer chimiquement de la matière incolore.

Dans tous les cas, c'est sur les cristaux complètement incolores qu'ont porté mes essais. Je les avais triés soigneusement à la pince. Conformément aux indications de Nicklès, ces cristaux incolores sont de l'hydrate ZnO, H^2O pur. Ils contiennent 81,75 pour 100 de ZnO (théorie 81,82 pour 100), l'analyse étant faite par calcination au rouge blanc pendant 5 minutes.

Jusqu'à 85° ils ne se déshydratent ni dans l'air, ni dans le vide. A partir de cette température ils commencent à céder de l'eau. Chauffés au bain d'huile dans un courant d'air sec, ils deviennent presque complètement anhydres à 125° et brusquement. Introduits dans un tube manométrique et chauffés peu à peu, ils donnent une tension de vapeur d'eau de 760mm à 125°. C'est donc bien leur température de dissociation sous la pression atmosphérique.

Cependant, lorsqu'on les maintient à 125° et même à 130°-140° pendant plusieurs heures, dans le courant d'air sec, après l'élimination visible de la majeure partie de l'eau, le résidu retient toujours un peu d'eau qui ne se vaporise plus qu'au rouge blanc. La formule de ce résidu est comprise entre

$$ZnO + 0,05 H^2O \quad \text{et} \quad ZnO + 0,10 H^2O,$$

soit de 1 à 2 pour 100 d'eau.

La présence de ces petites quantités d'eau dans le résidu me paraît inévitable. Elle est due sans doute à ce que déjà, à cette température, une partie de l'oxyde se

([1]) En outre, j'ai trouvé constamment quelques traces de fer libre, attirable à l'aimant, dans ces cristaux pulvérisés. Ce fer libre pourrait expliquer, au moins en partie, les 0,51 pour 100 de fer trouvé.

polymérise en s'hydratant pour former ces hydrates d'oxydes condensés dont j'ai déjà parlé et sur lesquels je reviendrai.

Quant aux cristaux incolores ZnO, H^2O, non chauffés, je les ai dissous dans SO^4H^2 étendu, en ayant soin de ne pas les pulvériser pour ne pas changer leur état. J'ai obtenu ainsi, à $+20^o$:

$$ZnO, H^2O \text{ crist.} + SO^4H^2 \text{ diss.} = SO^4Zn \text{ diss.} \ldots\ldots + 23^{Cal},05$$

Et comme l'oxyde anhydre ZnO qui provient de ces cristaux chauffés à 125° fournit $+25^{Cal},24$, on voit que l'hydratation de cet oxyde anhydre dégage

$$ZnO + H^2O \text{ liq.} = ZnO, H^2O \text{ crist.} \ldots\ldots + 2^{Cal},19$$
$$ZnO + H^2O \text{ sol.} = ZnO, H^2O \text{ crist.} \ldots\ldots + 0^{Cal},76$$

Ce nombre $+2^{Cal},19$ est très différent à la fois de celui de Thomsen ($-1^{Cal},74$, nombre corrigé) et de celui de M. Massol ($+4^{Cal},62$), ces deux derniers ayant été obtenus au moyen de l'hydrate précipité.

Le signe thermique de l'hydratation n'est donc pas négatif, comme l'indiquaient les expériences de Thomsen ; il est positif et bien conforme en cela aux analogies. Mais le nombre est bien inférieur à celui donné par M. Massol pour un hydrate qui, d'ailleurs, a assurément une constitution différente.

On remarquera en outre que la chaleur d'hydratation, à partir de H^2O solide, est seulement de $+0^{Cal},76$.

Conformément à la règle que j'ai donnée [1], l'équivalent thermique de la dissociation est 33°. Il en résulte que, si la déshydratation de l'hydrate cristallisé ZnO, H^2O est véritablement un phénomène de dissociation, c'est-à-dire une transformation réversible sans changement de condensation de l'oxyde :

$$ZnO \text{ sol.} + H^2O \text{ vap.} \rightleftarrows ZnO, H^2O,$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 708.

la température pour laquelle la tension de dissociation devient égale à 760^{mm} surpassera la température de 100° d'un nombre de degrés égal à

$$0,76 \times 33 = 25°,08.$$

Or, j'ai trouvé précédemment 125° pour cette température, ce qui concorde absolument.

Je crois que l'on peut conclure de cette concordance que la déshydratation des cristaux est bien un phénomène de dissociation hétérogène (système univariant), et que le degré de condensation de ZnO obtenu est le même que celui de ZnO, H^2O, car, s'il en était autrement, le changement de polymérisation de ZnO aurait pour effet d'augmenter ou de diminuer 0,76, et le moindre changement de cet ordre rendrait la vérification précédente impossible, étant donnée la faible valeur de 0,76.

En résumé, *si* les cristaux représentent réellement ZnO, H^2O non condensé de poids moléculaire égal à 99, ils donnent, par déshydratation à 125°, un oxyde ZnO non condensé, de poids moléculaire égal à 81, et la réaction

$$ZnO + H^2O \text{ liq.} = ZnO, H^2O \text{ crist.} \ldots\ldots \quad +2^{Cal},19$$

représente l'hydratation de l'oxyde de zinc anhydre et simple, sans complication due à un changement de polymérisation. Ce nombre prend alors une signification précise.

2° *Hydrate précipité.* — J'ai préparé cet hydrate par le procédé bien connu que j'ai rappelé plus haut ([1]).

Après lavage prolongé, et à l'abri de l'acide carbonique atmosphérique, il forme sur les filtres une masse gélatineuse que l'on reçoit sur des plaques poreuses sous cloche, en présence de SO^4H^2 concentré, puis de P^2O^5.

La dessiccation se fait peu à peu; suivant que la masse

([1]) *Voir* p. 33.

a une épaisseur plus ou moins considérable, il faut un temps plus ou moins long pour arriver à une limite, et cette limite de dessiccation n'est pas tout à fait la même.

Pendant plusieurs jours, la matière reste plus ou moins pâteuse; à partir du moment où sa composition correspond à $ZnO + 4$ ou $5H^2O$, c'est une poudre qui est assez sèche pour pouvoir être passée au mortier et analysée. On suit alors, chaque jour, la marche de la déshydratation par l'analyse.

Un produit qui contenait $ZnO + 4{,}63H^2O$ a été dissous dans SO^4H^2 étendu et a donné $+ 17^{Cal},92$; mais, pour ce premier corps, rien n'indique que c'est un composé défini.

Si l'on opère sur peu de matière, formant sur la plaque une couche peu épaisse, on arrive, en partant du produit précédent, au bout de 3 à 4 jours, à une limite de dessiccation à froid ($+ 15°$). Elle correspond à la formule

$$ZnO + 1{,}66H^2O,$$

que l'on doit sans doute écrire :

$$Zn^3O^3 + 5H^2O;$$

la chaleur de dissolution de ce composé (dans l'acide sulfurique étendu) est de $+ 18^{Cal},48$ pour Zn.

Si la couche de matière est épaisse (1^{cm} environ), la dessiccation s'opère plus lentement et n'atteint sa limite qu'au bout de 3 ou 4 semaines. Cette limite est un peu différente, et correspond à $ZnO + 1{,}31H^2O$, soit :

$$Zn^3O^3 + 4H^2O;$$

la chaleur de dissolution de ce composé (dans l'acide sulfurique étendu) n'a pas été déterminée, mais elle est certainement voisine de $+ 18^{Cal},48$, d'après l'expérience suivante :

Le produit $ZnO + 1{,}66H^2O$ a été chauffé peu à peu

au bain d'huile. A 100°, il ne perd que très peu d'eau. Maintenu à 160° pendant 12 heures et jusqu'à poids constant, il a pour composition $ZnO + 1,28 H^2O$, soit environ :

$$Zn^4O^4 + 5H^2O.$$

On voit par là combien il est inexact d'admettre qu'il suffit de chauffer à 100° pendant quelque temps ces précipités, pour avoir l'hydrate normal ZnO, H^2O.

Ce composé $Zn^4O^4 + 5H^2O$ se dissout (dans l'acide) en donnant $+ 18^{Cal},61$ pour Zn.

Le produit $ZnO + 1,31 H^2O$, chauffé de la même manière à 160°, et toujours jusqu'à poids constant, donne un corps dont la composition est $ZnO + 1,09 H^2O$, et dont la chaleur de dissolution est $+ 18^{Cal},83$ pour Zn.

Ces corps peuvent donc être considérés comme des hydrates d'oxydes polymérisés, dont la condensation minima serait représentée par les formules

$$Zn^3O^3 + 5H^2O,$$
$$Zn^3O^3 + 4H^2O,$$
$$Zn^4O^4 + 5H^2O,$$
$$Zn^{10}O^{10} + 11H^2O, \quad \text{ou} \quad Zn^5O^5 + 5,5H^2O,$$

et contiennent tous plus d'eau que l'hydrate normal (1). Il semble que, à mesure que la température s'élève, deux

(1) Il n'est pas sans intérêt de comparer ces formules à celles des divers composés obtenus par M. G. André, il y a 20 ans :

$$ZnCl^2 + 4ZnO + 11H^2O, \quad \text{soit} \quad ZnCl^2 + Zn^4O^4, 11H^2O,$$
$$ZnCl^2 + 3ZnO + 5H^2O, \quad \text{soit} \quad ZnCl^2 + Zn^3O^3, 5H^2O,$$
$$ZnCl^2 + 8ZnO + 8H^2O, \quad \text{soit} \quad ZnCl^2 + Zn^5O^5, 8H^2O,$$
$$ZnCl^2 + 8ZnO + 10H^2O, \quad \text{soit} \quad ZnCl^2 + 2(Zn^4O^4, 5H^2O),$$

et de remarquer notamment que deux au moins des hydrates que j'ai obtenus, le premier et le troisième, se retrouvent exactement dans les formules des combinaisons de M. G. André (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 903), et que les deux autres $Zn^3O^3, 4H^2O$ et $Zn^5O^5, 5,5H^2O$ sont assez peu différents de $Zn^5O^5, 8H^2O$. Il me paraît donc probable que ces oxychlorures sont des composés d'addition formés par $ZnCl^2$ et ces divers hydrates condensés.

phénomènes inséparables se produisent en même temps, une déshydratation endothermique et une polymérisation exothermique. Ces deux effets, de signe contraire, se compensent en partie, de sorte que la chaleur de dissolution dans l'acide sulfurique reste à peu près constante :

$$+18^{Cal},48, \quad +18^{Cal},61, \quad +18^{Cal},83,$$

le degré de polymérisation du résidu changeant progressivement, il ne s'agit pas ici d'une dissociation.

Cependant, si l'on continue à chauffer peu à peu les corps précédents, vers 250° on constate assez brusquement une notable élimination d'eau, et le poids reste ensuite constant, même si l'on porte la température à 400° pendant plusieurs heures dans le courant d'air sec.

C'est précisément dans ces conditions que MM. Ditte et Massol se sont placés pour déshydrater leur oxyde.

Mais il est encore loin d'être anhydre. Il contient 8 pour 100 d'eau, ce qui correspond à $ZnO + 0,39\,H^2O$, ou environ

$$Zn^5O^5 + 2H^2O,$$

comme condensation minima, et, probablement, à une polymérisation plus grande encore.

En aucun cas je n'ai pu obtenir une limite intermédiaire correspondant à ZnO, H^2O qu'il me paraît impossible de préparer, même à l'état condensé, par cette méthode.

Dans cet état ($ZnO + 0,39\,H^2O$), l'hydrate a pour chaleur de dissolution $+23^{Cal},23$.

La différence avec le dernier des nombres obtenus précédemment est assez considérable

$$(+23^{Cal},23 - 18^{Cal},83 = +4^{Cal},40)$$

pour permettre de supposer que, pendant cette nouvelle période de la déshydratation (de 160° à 250°), le phénomène a consisté surtout en une perte d'eau et que la

condensation n'a pas beaucoup changé. Si donc le composé préparé à 160° était $Zn^{10}O^{10} + 11H^2O$, il serait devenu, à 250°, $Zn^{10}O^{10} + 4H^2O$, perdant $7H^2O$ pour Zn^{10}, soit $0,7\,H^2O$ pour Zn, ce qui correspondrait à un effet thermique de $4^{Cal},40$, soit $6^{Cal},28$ pour H^2O liq.

Et ce nombre est un minimum. Il serait plus élevé si l'on admettait que, en passant de 160° à 250°, la polymérisation s'accuse davantage et passe, par exemple, de Zn^{10} à Zn^{20}; mais il est plus probable que c'est cette valeur minima que l'on doit admettre. En effet, le nombre $6^{Cal},28$ pour H^2O liq. correspond à $4^{Cal},85$ pour H^2O solide. Or, $4,85 \times 33°$ donne 160°,05, c'est-à-dire que, en adoptant ce nombre 6,28 et en supposant qu'il s'agit, de 160° à 250°, d'un véritable phénomène réversible de dissociation, on trouve bien, conformément à ma relation générale, que la tension de dissociation doit atteindre 760mm vers 250°, plus exactement à 100° + 160°,05, soit +260°,5, ce qui concorde très sensiblement avec l'expérience.

Ainsi, de 0° à 160°, le phénomène est mixte; partant de corps tels que Zn^3O^3, $5H^2O$ ou $4H^2O$, on arrive, par une déshydratation et une polymérisation progressives, réaction non réversible, à un état correspondant à $Zn^{10}O^{10} + 11H^2O$, ou mieux à $Zn^{10}O^{10}$, $4H^2O + 7H^2O$.

Puis ce composé, chauffé de 160° à 250°, perd $7H^2O$ brusquement à 250° sous la pression atmosphérique, par une simple déshydratation réversible ou dissociation, sans polymérisation concomitante. On a vu d'ailleurs que l'oxyde anhydre ne change pas de condensation de 125° à 350°.

Mais quelle est la nature du résidu $ZnO + 0,39H^2O$ ou $Zn^{10}O^{10} + 4H^2O$ obtenu à 250°, et qui se conserve sans changement jusqu'à 400°?

Ce résidu retient ses 8 pour 100 d'eau avec une énergie que je ne soupçonnais pas. Dans le but d'y doser l'eau

par le procédé ordinaire de l'analyse organique, je l'ai maintenu pendant 40 minutes sur la grille à analyses : il n'a cédé que la moitié environ de l'eau combinée. Le reste n'a pu être éliminé qu'en maintenant la substance pendant 5 minutes au moins dans une capsule de platine à lampe d'émailleur, c'est-à-dire à la température du rouge blanc.

J'ai dû répéter plusieurs fois cette expérience dont le résultat m'avait beaucoup surpris. Je me suis aussi assuré que, pendant la calcination à la lampe d'émailleur, l'oxyde anhydre ne se volatilise pas et ne se dissocie pas. Son poids reste en effet constant lorsqu'on le chauffe de nouveau au rouge blanc.

Dans cet état, l'oxyde anhydre se dissout dans l'acide sulfurique en dégageant $+23^{Cal},91$ pour Zn; c'est le nombre que j'ai donné plus haut.

La différence entre $+23^{Cal},23$ et $+23^{Cal},91$, soit $-0^{Cal},68$, correspond donc à la perte de $0,39\,H^2O$, ce qui donnerait seulement $+1^{Cal},74$ pour H^2O liq. et $+0^{Cal},31$ pour H^2O sol.

Cette valeur est remarquablement faible. Même en se basant seulement sur les analogies, il est impossible de comprendre qu'un hydrate dissociable, dont la chaleur d'hydratation est de $0^{Cal},31$, ne devient anhydre qu'à la température du rouge blanc. En appliquant ma relation, on trouverait que $0,31 \times 33° = 10°,23$, c'est-à-dire qu'un semblable hydrate, s'il était dissociable, aurait une tension d'efflorescence de 760^{mm} à $110°,23$, et non pas à plus de $1000°$.

De toute façon, on doit admettre que, pendant cette troisième période de la déshydratation, le phénomène redevient mixte, et que, tandis que le composé

$$Zn^{10}O^{10} + 4H^2O$$

perd de l'eau, le résidu se polymérise de plus en plus.

(On sait d'ailleurs que l'oxyde anhydre, de 350° au rouge blanc, se polymérise nettement.) Il en résulte que ce phénomène mixte n'est plus réversible et qu'on ne peut plus lui appliquer les relations propres à la dissociation des systèmes hétérogènes.

Si l'on tenait absolument à représenter la différence qui existe entre ces trois périodes successives de la déshydratation au moyen des formules en usage, on pourrait dire :

Première période. — On part de composés tels que $Zn^3O^3, 5H^2O$ ou $Zn^3O^3, 4H^2O$. Ils perdent progressivement de l'eau et se condensent peu à peu en formant des acides métazinciques de plus en plus polymérisés dont le terme limite est l'hydrate

$$Zn^{10}O^{10},\ 4H^2O + 7H^2O$$

ou

$$2(OH - Zn - O - Zn - O - Zn - OH) + 2(OH - Zn - O - Zn - OH) + 7H^2O.$$

Deuxième période. — Cet hydrate perd $7H^2O$, par simple dissociation à 250° ou 260°, en laissant sans modification les acides métazinciques précédents.

Troisième période. — Ces acides, chauffés au rouge sombre, puis au rouge vif ou au rouge blanc, perdent peu à peu de l'eau en s'éthérifiant progressivement et en donnant, par exemple, d'abord

$$OH - Zn - O - Zn - O - Zn - O - Zn - O - Zn - OH$$

au rouge, puis des acides plus condensés et moins hydratées encore; enfin un oxyde anhydre qui est un terme limite peut être encore formé par un acide métazincique à condensation très élevée. Cette théorie rappelle celle des charbons naturels et artificiels.

Quant à calculer, au moyen de ces expériences sur les hydrates d'oxyde précipités, la chaleur d'hydratation de l'oxyde de zinc, on voit qu'il n'y faut point songer.

Sans doute un calcul de ce genre est matériellement possible.

Ainsi, la différence entre les nombres $23^{Cal},91$ et $18^{Cal},83$ donneront $+5^{Cal},08$ pour la fixation de $1,09 H^2O$ liq. sur l'oxyde anhydre, ce qui correspond à $+4^{Cal},66$ pour H^2O liq.

De même, $23^{Cal},23 - 18^{Cal},48 = +4^{Cal},74$ serait la mesure de l'hydratation de $ZnO + 0,39 H^2O$ passant à l'état de $ZnO + 1,66 H^2O$, ce qui correspond à $+3^{Cal},74$ pour H^2O liq.

De même encore, $23^{Cal},23 - 18^{Cal},61 = +4^{Cal},62$ mesure le passage de $ZnO + 0,39 H^2O$ à $ZnO + 1,28 H^2O$, soit $+5^{Cal},19$ pour H^2O liq.

Ces nombres, dont la moyenne est $+4^{Cal},40$, sont assez voisins de celui qu'a donné M. Massol ($+4^{Cal},62$) lorsqu'il a rectifié le nombre de Thomsen, et précisément en opérant sur des hydrates condensés du même genre que les précédents. Mais ces nombres correspondent à des degrés de polymérisation différents, ce qui fait qu'ils n'ont aucune signification précise.

La seule conséquence probablement correcte que l'on puisse déduire des faits précédents est que $Zn^{10}O^{10} + 4H^2O$ fixe $7H^2O$ liquide en dégageant $+44^{Cal}$, soit $+6^{Cal},28$ pour H^2O liquide sans changer de condensation.

3° *Hydratation de l'oxyde anhydre.* — L'oxyde anhydre (dont la chaleur de dissolution est $+23^{Cal},91$) a la propriété d'absorber de l'eau à l'air humide.

Il suffit de le placer sur des verres de montre, par petites portions de quelques décigrammes seulement et bien étalé, sous des cloches humides, pour constater qu'il fixe en quelques heures environ 4 pour 100 d'eau, ce qui correspond à $ZnO + 0,20 H^2O$, puis de nouvelles quantités de plus en plus lentement.

Au bout de plusieurs semaines, j'ai pu réunir ainsi quelques grammes d'un produit contenant $ZnO + 0,82 H^2O$

et l'absorption de l'eau n'était sans doute pas terminée.

La chaleur de dissolution de ce corps a été trouvée de $+20^{Cal},15$ (dans l'acide sulfurique étendu), nombre intermédiaire entre ceux donnés précédemment par $ZnO + 1,09 H^2O$ et $ZnO + 0,39 H^2O$ ($18^{Cal},83$ et $23^{Cal},23$) et égal sensiblement à leur moyenne $21^{Cal},03$, tandis que 0,82 est à peu près la moyenne entre 1,09 et 0,39.

On retrouve donc, par cette opération inverse, aussi lente à la fin que l'avait été la déshydratation, ces hydrates condensés obtenus par la précédente méthode, ou du moins des composés polymérisés du même genre.

Mais là encore, et pour la raison exposée plus haut, il est impossible de déduire de ces expériences une valeur de la chaleur d'hydratation qui ait un sens précis.

On peut seulement dire que $23^{Cal},91 - 20^{Cal},15 = 3^{Cal},75$ correspond au passage de ZnO à $ZnO + 0,82 H^2O$, ce qui donnerait $+4^{Cal},58$ pour H^2O liquide en calculant proportionnellement. C'est encore un nombre bien voisin de celui proposé par M. Massol $+4^{Cal},62$, et de celui que j'ai calculé précédemment $+4^{Cal},40$. Mais il ne faut pas s'attacher à sa valeur absolue à cause des changements de polymérisation qui accompagnent le phénomène, et considérer plutôt ce résultat comme trop faible pour tenir compte de la chaleur de polymérisation.

Les phénomènes en apparence singuliers que présentent les hydrates d'oxydes précipités, leur condensation et éthérification progressive, leur résistance à l'action de la chaleur ne doivent pas être exceptionnels. L'étude de M. Joannis ([1]) sur les oxydes de cuivre précipités montre des particularités du même genre; je les ai retrouvées avec les hydrates de chaux précipités que j'étudie actuellement. Souchay a montré, il y a longtemps ([2]), que

([1]) *Comptes rendus,* t. CII, p. 1164.
([2]) *Bulletin Soc. chim.,* 1re série, t. XI, p. 138.

les sulfures de zinc précipités ont des formules qui, suivant le mode de dessiccation employé, correspondent à :

$$Zn^3S^3,2H^2O, \quad Zn^3S^3,H^2O, \quad Zn^4S^4,H^2O.$$

Enfin, dans le Chapitre suivant je montrerai que les peroxydes de zinc hydratés ont une constitution analogue.

III. — PEROXYDES DE ZINC.

J'ai cherché à préparer les peroxydes de zinc par l'action de l'eau oxygénée sur les hydrates de protoxydes précipités, en réalisant les conditions suivantes :

1° Action à froid, de manière à favoriser la suroxydation;

2° A l'abri de l'eau, pour éviter la complication de CO^2;

3° Contact intime et aussi prolongé que possible des deux corps réagissants.

L'hydrate précipité était, après lavages prolongés, introduit avec de l'eau dans un flacon bouché de 200^{cm^3}, à la dose de 3^g environ de ZnO. Après repos on décantait une partie de l'eau et on laissait l'oxyde hydraté en suspension dans l'eau en excès (environ 75^{cm^3}).

Puis on ajoutait 10^{cm^3} d'eau oxygénée concentrée dans chaque flacon. Celle que livre actuellement la maison Kahlbaum, de Berlin, à 130 volumes, convient parfaitement pour cet usage. La dose en est calculée de manière qu'il y ait en présence deux ou trois fois plus d'eau oxygénée qu'il n'en faudrait pour donner un bioxyde ZnO^2 si tout l'oxygène actif était utilisé.

Les flacons, bien bouchés, étaient alors fixés par quatre à la circonférence d'une roue métallique que l'on faisait tourner dans un plan vertical au moyen d'un petit moteur à air chaud. Ce moteur était réglé à une vitesse constante de manière à faire faire à la roue quarante à cinquante tours par minute. Au bout de 12 heures les flacons

avaient fait environ trente mille tours. La température était voisine de + 15°.

A l'ouverture des flacons on ne constate qu'une faible pression d'oxygène. La substance gélatineuse, semblable comme aspect à l'oxyde primitif, est séparée du liquide par filtration sous cloche, puis étalée sur des plaques de porcelaine poreuses. L'eau est absorbée peu à peu par les absorbants ordinaires (KOH, SO^4H^2, P^2O^5). On suit chaque jour la marche du phénomène, l'oxyde de zinc ZnO étant dosé par calcination au rouge blanc, et l'oxygène actif au moyen du permanganate de potasse titré après dissolution dans un excès d'acide sulfurique.

Dans une première préparation (12 heures d'agitation), le produit étant encore visiblement humide avait pour composition :

$$ZnO^{1,74} + 5,93\,H^2O$$

soit environ

$$Zn^4O^7 + 24\,H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^4O^4 + 3H^2O^2 + 21H^2O.$$

Le lendemain j'obtenais

$$ZnO^{1,74} + 1,63\,H^2O,$$

soit environ

$$Zn^4O^7 + 6,5\,H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^4O^4 + 3H^2O^2 + 3,5\,H^2O;$$

le surlendemain,

$$ZnO^{1,75} + 1,27\,H^2O$$

ou environ

$$Zn^4O^7 + 5\,H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^4O^4 + 3H^2O^2 + 2H^2O.$$

Déjà ce premier essai montre que l'on peut dépasser, par l'emploi de cette méthode, le degré de suroxydation Zn^2O^3 ou Zn^3O^5 obtenu par Thénard et par MM. Haass et Kouriloff.

Il fait voir aussi que la dessiccation prolongée pendant

plusieurs jours ne diminue pas la quantité d'oxygène fixé.

Les conditions de l'expérience rendent en outre impossible l'hypothèse de H^2O^2 retenue mécaniquement.

Enfin ces essais paraissent montrer, d'après la marche de la dessiccation, que l'on tend vers une limite voisine de $ZnO^{1,75} + H^2O$, soit :

$$Zn^4O^7 + 4H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^4O^4 + 3H^2O^2 + H^2O,$$

et les faits exposés dans le Chapitre précédent autorisent à se demander s'il ne s'agirait pas d'une combinaison d'un acide métazincique (tétrazincique) avec 3^{mol} d'eau oxygénée :

$$Zn^4O^4, H^2O + 3H^2O^2$$

ou

$$OH - Zn - O - Zn - O - Zn - O - Zn - OH + 3H^2O^2$$

plutôt que d'un peroxyde hydraté $Zn^4O^7 + 4$ ou $5H^2O$.

Je désignerai ce premier produit par la lettre A.

Dans d'autres essais, j'ai cherché si cette composition Zn^4O^7 est une limite de suroxydation que l'on ne peut pas dépasser, ou bien si, en augmentant la dose d'eau oxygénée employée, on pouvait atteindre ZnO^2.

J'ai alors recommencé la même expérience en prenant une quantité d'eau oxygénée trois fois plus grande. Après 12 heures d'agitation on débouchait les flacons et l'on ajoutait une nouvelle dose égale d'eau oxygénée. Puis on recommençait une troisième fois après 12 heures d'agitation et l'on agitait encore 12 heures. Finalement l'expérience avait duré 36 heures, en présence d'eau oxygénée vingt fois plus considérable que dans le premier essai, la concentration de l'eau oxygénée étant elle-même à peu près triple.

L'analyse des produits obtenus a donné :

$$ZnO^{1,765} + 1,73H^2O,$$

ce qui correspond à peu près à

$$Zn^4O^7 + 7H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^4O^4 + 3H^2O^2 + 4H^2O,$$

la formule Zn^4O^7 est donc bien une limite de suroxydation dans les conditions de mon expérience, quelles que soient la quantité d'eau oxygénée employée en excès, sa concentration et la durée de l'agitation.

Quant au degré d'hydratation, il s'est fixé, au bout de 5 ou 6 jours de dessiccation à froid, à 1,17 et 1,07 H^2O, sans perte sensible d'oxygène ($ZnO^{1,726}$), ce qui correspond à peu près à

$$Zn^4O^7 + 4,3H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^4O^4 + 3H^2O^2 + 1,3H^2O,$$

le degré d'hydratation a donc bien pour limite H^2O pour $Zn^4O^4 + 3H^2O^2$ et le corps obtenu est encore un produit A.

J'ai ensuite cherché si ces produits A, contenant de 4 à 5 H^2O pour Zn^4O^7, pouvaient, placés dans des flacons avec un nouvel excès d'eau oxygénée, et agités encore pendant 12 heures, fixer une nouvelle dose d'oxygène.

J'ai fait cette expérience avec trois échantillons A.

Le premier avait pour composition $Zn^4O^7 + 5H^2O$, le second $Zn^4O^7 + 4,7H^2O$, le troisième $Zn^4O^7 + 4,3H^2O$.

Les deux premiers ont donné, après une dessiccation encore incomplète :

$$ZnO^{1,91} + 3,44H^2O,$$
$$ZnO^{1,98} + 2,58H^2O,$$

c'est-à-dire une composition extrêmement voisine du ZnO^2, tandis que le dernier a fourni à l'analyse :

$$ZnO^{1,77} + 1,46H^2O,$$

c'est-à-dire n'a pas fixé une dose d'oxygène plus considérable.

Il résulte de là que l'on peut effectivement atteindre à très peu près la limite ZnO^2, mais seulement en partant

de Zn^4O^7 déjà formé et partiellement déshydraté, l'état d'hydratation de Zn^4O^7 devant cependant être supérieur à $4,3H^2O$ (1).

Je désignerai ces produits, voisins de ZnO^2, par la lettre B. L'un d'eux correspond à très peu près à

$$ZnO^2 + 2,5H^2O.$$

Enfin j'ai fait quelques expériences sur la stabilité de ces deux peroxydes A et B.

Le peroxyde A, de composition $Zn^4O^7 + 4,3H^2O$, ne perd pas d'oxygène par une exposition prolongée sous cloche desséchante à froid, et ne perd que des traces d'eau. Si on le porte à l'étuve à 100°, d'abord pendant 6 heures, puis pendant 3 heures (la dernière pesée donnant le même nombre que l'avant-dernière), on trouve :

$$ZnO^{1,664} + H^2O,$$

soit

$$Zn^3O^5 + 3H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^3O^3 + 2H^2O^2 + H^2O;$$

c'est peut-être

$$Zn^3O^3, H^2O + 2H^2O^2$$

ou

$$OH - Zn - O - Zn - O - Zn - OH + 2H^2O^2;$$

c'est le produit C.

Ce même corps $Zn^4O^7 + 4,3H^2O$ a été enfermé dans un tube de verre dont l'extrémité supérieure était effilée, recourbée et fermée à la lampe. On a chauffé la partie inférieure seulement, contenant la substance, à 100°. Il ne s'est condensé qu'une trace d'eau provenant de $0,3H^2O$, et à l'ouverture du tube refroidi l'on a recueilli un volume

(1) Ce fait peut à la rigueur s'expliquer par la différence de constitution des hydrates $Zn^4O^7 + 4,7H^2O$ et $Zn^4O^7 + 4,3H^2O$, qui peuvent être de condensation différente. Mais on peut aussi supposer plus simplement que le produit $ZnO^{1,77} + 1,46H^2O$, ayant été déshydraté plus que les deux précédents, a pu perdre un peu d'oxygène, car on verra plus loin que les oxydes B sont très peu stables, même à froid.

d'oxygène correspondant à la différence entre Zn^4O^7 et Zn^3O^5. La composition était donc devenue :

$$Zn^3O^5 + 3H^2O$$

ou

$$Zn^3O^3, 2H^2O^2 + H^2O$$

ou

$$OH - ZnO - Zn - O - Zn - OH + 2H^2O^2;$$

c'est encore le produit C.

Le tube ayant été refermé a été chauffé progressivement au bain d'huile. Aucun phénomène particulier n'a pu être observé jusqu'à 190°. Mais à ce moment il s'est condensé brusquement une notable quantité d'eau dans la partie effilée froide. A l'ouverture du tube on a recueilli la totalité de l'oxygène actif, c'est-à-dire O^2 pour Zn^3O^5, et le résidu était formé par un oxyde de zinc non suroxydé ayant pour composition $ZnO + 0,41H^2O$, c'est-à-dire sensiblement de même nature que l'hydrate condensé de protoxyde $ZnO + 0,39H^2O$ étudié précédemment et préparé à 250° par déshydratation de l'hydrate précipité.

En vase ouvert la décomposition se produit aussi brusquement vers 190° (¹). La réaction est faiblement explosive.

Quant aux produits B, voisins de ZnO^2, par exemple :

$$ZnO^{1,91} + 3,44H^2O \quad \text{ou} \quad ZnO^{1,98} + 2,58H^2O,$$

ils sont extrêmement instables et perdent aisément une partie de leur oxygène.

Par simple dessiccation à froid, sous cloche, en présence de P^2O^5, le corps $ZnO^{1,98} + 2,58H^2O$ est devenu $ZnO^{1,87} + 1,82H^2O$, au bout de 24 heures seulement, perdant ainsi à la fois de l'oxygène et de l'eau.

L'autre, $ZnO^{1,91} + 3,44H^2O$, a été abandonné pen-

(¹) Déjà M. Kouriloff avait indiqué que ses produits se décomposaient un peu au-dessus de 180°.

dant un mois dans les mêmes conditions, et jusqu'à poids constant. Sa composition était alors $ZnO^{1,69} + 0,69H^2O$, soit :

$$Zn^3O^5 + 2H^2O \quad \text{ou} \quad Zn^3O^3 + 2H^2O^2;$$

c'est le produit D.

Ce nouveau composé D a été chauffé dans un tube fermé, comme le produit C. A 100° il n'a perdu que des traces d'eau, et seulement $\frac{1}{20}$ de l'oxygène actif total (10,60 pour 100) qu'il contenait avant d'être chauffé. Sa composition était donc devenue exactement

$$ZnO^{1,66} + 1,66H^2O,$$

soit $Zn^3O^5 + 2H^2O$ ou $Zn^3O^3 + 2H^2O^2$ (produit D).

Puis, le tube ayant été refermé, on a chauffé progressivement au bain d'huile. A 210° seulement, et brusquement, la substance a dégagé de l'eau et de l'oxygène. Le volume de cet oxygène correspondait à l'oxygène actif total. Quant au résidu, c'était du protoxyde, sans aucune action sur le permanganate de potasse, à peu près anhydre ; en réalité sa composition était $ZnO + 0,31H^2O$, voisine de celle de l'hydrate condensé $ZnO + 0,39H^2O$ que j'ai plusieurs fois cité.

En résumé, on voit :

Qu'il ne paraît pas exister d'oxyde intermédiaire entre ZnO et Zn^3O^5 et que, par conséquent, le produit décrit par M. Kouriloff, soit $ZnO^{1,46} + 0,63H^2O$ ou sensiblement Zn^2O^3, H^2O est un mélange de ZnO et de Zn^3O^5;

Qu'il en est probablement de même des corps préparés par Thénard et aussi de l'oxyde $ZnO^{1,58}$ ou Zn^5O^8 obtenu par Haass;

Que par la méthode que j'ai fait connaître, et qui peut rendre des services dans beaucoup de cas analogues, en opérant à froid, avec une eau oxygénée assez concentrée et par une agitation et un contact très prolongés, on peut

obtenir les deux composés suivants :

(A) $Zn^4O^7 + 4H^2O$,

(B) $ZnO^2 + 2,5H^2O$

ou peut-être

$ZnO^2 + 2H^2O$ (1);

que le premier de ces corps est stable à froid, mais donne, à 100° :

(C) $Zn^3O^5 + 3H^2O$;

que le second se décompose déjà lentement à froid et se transforme en

(D) $Zn^3O^5 + 2H^2O$;

Que ces deux derniers peroxydes C et D se décomposent brusquement, par une réaction faiblement explosive, à 190° et 210°, en donnant à la fois de l'eau et la totalité de l'oxygène actif, tandis qu'il reste un protoxyde voisin de $ZnO + 0,39H^2O$;

Qu'il est impossible d'obtenir ces composés anhydres Zn^4O^7, ZnO^2, Zn^3O^5 ;

Qu'ils contiennent tous assez d'eau pour que l'on puisse hésiter entre les deux hypothèses suivantes pour expliquer leur constitution :

(A)	$Zn^4O^7 + 4H^2O$	ou	$Zn^4O^4, H^2O + 3H^2O^2$,
(B)	$ZnO^2 + 2H^2O$	ou	$ZnO, H^2O + H^2O^2$,
(C)	$Zn^3O^5 + 3H^2O$	ou	$Zn^3O^3, H^2O + 2H^2O^2$,
(D)	$Zn^3O^5 + 2H^2O$	ou	$Zn^3O^3 + 2H^2O^2$.

Que pour choisir entre ces deux hypothèses possibles il devenait nécessaire de faire l'étude thermique de ces quatre composés.

Cette étude ne présente pas d'ailleurs de difficultés par-

(1) Car l'état d'hydratation de $ZnO^2 + 2,5H^2O$ est évidemment un peu incertain; il me paraît plus raisonnable d'admettre $ZnO^2 + 2H^2O$.

ticulières car ils se dissolvent tous complètement et assez vite dans l'acide sulfurique étendu en donnant une dissolution qui se comporte comme un mélange de sulfate de protoxyde de zinc et d'eau oxygénée. Pendant cette dissolution il ne se dégage aucune trace d'oxygène, et l'eau oxygénée est d'ailleurs sans action, thermiquement, sur le sulfate de zinc dissous.

Les données auxiliaires nécessaires pour faire les calculs sont les suivantes :

	Cal
Chaleur de dissolution de ZnO calciné dans SO^4H^2 étendu.	+23,91
Chaleur de dissolution de ZnO, H^2O....................	+19,25 (1)
Chaleur de dissolution de ZnO, $2H^2O$..................	+17,92 (2)
Chaleur de dissolution de H^2O^2 liq. dans Aq.............	+ 0,48 (3)
Chaleur de formation de l'eau oxygénée anhydre liquide..	—21,22 (4)

à partir de O gaz et de H^2O liquide.

Dès lors l'étude thermique se réduit à la dissolution, faite séparément, des quatre composés, A, B, C et D; elle a donné les résultats suivants :

			Cal
(A)	$Zn^4O^7 + 4H^2O$ sol. + $4SO^4H^2(98^g = 4^l)$	....	$+14,86 \times 4$
(B)	$ZnO^2 + 2H^2O$ sol. + SO^4H^2	»	+14,86
(C)	$Zn^3O^5 + 3H^2O$ sol. + $3SO^4H^2$	»	$+15,49 \times 3$
(D)	$Zn^3O^6 + 2H^2O$ sol. + $3SO^4H^2$	»	$+16,04 \times 3$

ce qui permet de calculer les chaleurs de formation dans les deux hypothèses possibles :

1° Ces corps sont de véritables peroxydes, plus ou

(1) Calculé d'après les chaleurs de dissolution des hydrates d'oxydes condensés, tels que ZnO + 1,66 H^2O, ZnO + 1,28 H^2O, ZnO + 1,09 H^2O, ZnO + 0,39 H^2O.

(2) J'ai pris le nombre trouvé pour ZnO + 4,63 H^2O.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1620.

(4) D'après les expériences bien connues de M. Berthelot et le nombre précédent.

moins hydratés :

$$ZnO^2 + mH^nO,$$

(A) $Zn^4O^4, 4H^2O$ sol. + O^3 gaz = $Zn^4O^7, 4H^2O$ sol. — $15^{Cal},85 \times 3$ ou $-11^{Cal},88 \times 4$

(B) $Zn\ O, 2H^2O$ sol. + O gaz = $Zn\ O^2, 2H^2O$ sol. — $18,64$

(C) $Zn^3O^3, 3H^2O$ sol. + O^2 gaz = $Zn^3O^5, 3H^2O$ sol. — $16,06 \times 2$ ou $-10,71 \times 3$

(D) $Zn^3O^3, 2H^2O$ sol. + O^2 gaz = $Zn^3O^5, 2H^2O$ sol. — $13,47 \times 2$ ou $-8,98 \times 3$

2° Ce sont des combinaisons d'addition formées par l'eau oxygénée, soit avec le protoxyde anhydre, soit avec les protoxydes hydratés :

(A) Zn^4O^4, H^2O sol. + $3H^2O^2$ liq. anhydre = $Zn^4O^4, H^2O, 3H^2O^2$ sol. + $11^{Cal},96 \times 3$ ou $+8^{Cal},97 \times 4$,

(B) ZnO, H^2O sol. + H^2O^2 liq. anhydre = ZnO, H^2O, H^2O^2 sol. + $4^{Cal},87$

(C) Zn^3O^3, H^2O sol. + $2H^2O^2$ liq. anhydre = $Zn^3O^3, H^2O, 2H^2O^2$ sol. + $12^{Cal},24 \times 2$ ou $+8^{Cal},16 \times 3$,

(D) Zn^3O^3 sol. + $2H^2O^2$ liq. anhydre = $Zn^3O^3, 2H^2O^2$ sol. + $12^{Cal},29 \times 2$ ou $+8^{Cal},19 \times 3$.

Chacune de ces deux hypothèses pourrait à la rigueur se défendre.

Les deux Tableaux montrent bien notamment que le composé B est le moins stable de tous et que C et D ont une stabilité très voisine, ce qui est conforme à l'expérience :

Les nombres du premier Tableau sont tous négatifs, mais on sait que tous ces corps se décomposent vers 200° brusquement ; leur chaleur de formation resterait d'ailleurs positive à partir de H^2O^2 dissous, puisque la décomposition de ce corps dégage $+21^{Cal},70$, nombre qui dépasse constamment en valeur absolue les valeurs inscrites dans la première colonne du premier Tableau. Leur production à froid aux dépens de l'eau oxygénée étendue pourrait donc encore s'expliquer même dans la première hypothèse.

Cependant la seconde me paraît plus probable, et pour les raisons suivantes :

1° Aucun de ces composés ne contient moins de molécules d'eau que d'atomes d'oxygène actif;

2° Leur stabilité relative s'explique mieux, tous les nombres du second Tableau étant positifs;

3° Il existe en fait une grande différence de stabilité entre les composés B et C, le premier se détruisant dès la température ordinaire, tandis que l'autre résiste jusqu'à près de 200°. Cette différence n'apparaît guère dans le premier Tableau ($-18^{Cal},64$ et $+16^{Cal},06$); elle est au contraire très nette dans le second ($+4^{Cal},87$ et $+12^{Cal},24$). Bien plus, l'écart entre les deux nombres ($+7^{Cal},37$) dans ce dernier cas, correspond précisément à une différence de stabilité de 200° environ. Quant à la réaction faiblement explosive de décomposition de ces corps vers 200° elle s'explique également bien dans la seconde hypothèse, l'eau oxygénée étant à ce moment brusquement mise en liberté et se détruisant presque instantanément.

Je crois donc qu'il faut écrire les formules de ces quatre combinaisons de la manière suivante :

(A) $Zn^4O^4, H^2O + 3H^2O^2$ ou $OH-Zn-O-Zn-O-Zn-O-Zn-OH+3H^2O^2$,

(B) $ZnO, H^2O + H^2O^2$ ou $OH-Zn-OH + H^2O^2$,

(C) $Zn^3O^3, H^2O + 2H^2O^2$ ou $OH-Zn-O-Zn-O-Zn-OH + 2H^2O^2$,

(D) $Zn^3O^3 + 2H^2O^2$,

et les considérer comme des composés d'addition formés par l'eau oxygénée avec des protoxydes de zinc anhydres ou hydratés.

Les hydrates Zn^3O^3, H^2O et Zn^4O^4, H^2O seraient des acides polyzinciques ou métazinciques analogues à ces hydrates d'oxydes condensés que j'ai étudiés précédem-

ment et qui paraissent se former pendant la dessiccation de l'hydrate précipité, analogues aussi aux sulfures hydratés précipités de Souchay : Zn^3S^3, H^2O et Zn^4S^4, H^2O.

Peut-être cette constitution devrait-elle être rapprochée de celle de l'acide perchromique qui serait CrO^3, H^2O^2 d'après M. Moissan, ou bien $Cr^2O^7, 2H^2O, H^2O^2$ d'après M. Berthelot.

La première de ces formules CrO^3, H^2O^2 est immédiatement analogue à $Zn^3O^3, 2H^2O^2$ (composé D).

La seconde peut aussi bien s'écrire

$$Cr^2O^6, H^2O + 2H^2O^2$$

ou

$$OH - CrO^2 - O - CrO^2 - OH + 2H^2O^2,$$

et ressemble beaucoup à celle du composé B.

L'acide métachromique ou dichromique (l'acide des dichromates) jouerait le même rôle, vis-à-vis de l'eau oxygénée, que les acides métazinciques, lesquels pourraient bien être les acides constituants des zincates alcalins, ou du moins de plusieurs d'entre eux (par exemple Zn^2O^2, K^2O).

Quoi qu'il en soit, on voit que ces peroxydes de zinc hydratés seraient très différents des véritables peroxydes hydratés de calcium, de baryum, de lithium ou de sodium, et que leur constitution paraît bien se rattacher à celle des hydrates de protoxyde condensés obtenus par précipitation.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES ALCOOLS MONOATOMIQUES;

PAR M. MARCEL GUERBET.

PREMIER MÉMOIRE.

On ne connaît actuellement qu'un assez petit nombre de méthodes conduisant à la synthèse des alcools primaires monoatomiques; les alcools d'atomicité élevée, en particulier, n'ont pu jusqu'ici être obtenus synthétiquement qu'en passant par les aldéhydes, et ceux-ci ne peuvent être préparés le plus habituellement que par la distillation d'un mélange de formiate de chaux avec le sel de chaux de l'acide correspondant. Or, tous les chimistes qui ont employé cette méthode savent combien elle est pénible et combien faibles sont les rendements qu'elle donne.

Celle que je vais exposer permet, au contraire, de préparer avec la plus grande facilité beaucoup d'alcools d'atomicité élevée; elle permet aussi d'obtenir, bien qu'avec de moindres rendements, les alcools moins condensés.

Elle repose essentiellement sur la réaction qui s'effectue entre les alcools et les alcoolates de soude ou de baryte lorsqu'on chauffe leur mélange entre 200° et 250° : il s'élimine une molécule d'alcali entre l'alcool et l'alcoolate suivant l'équation

$$C^m H^{2m+1}.ONa + C^n H^{2n+1}.OH = C^{m+n} H^{2(m+n)+1}.OH + NaOH.$$

Dans ce Mémoire, je ne m'occuperai que des alcools primaires de la série grasse; l'étude de la réaction sur les alcools de la série aromatique et sur les alcools secondaires fera l'objet d'une publication ultérieure.

Il sera divisé en trois Chapitres.

Dans le premier Chapitre, je montrerai tout d'abord

comment j'ai découvert la méthode dans la réaction de l'alcool amylique sur l'amylate de soude, réaction qui nous servira d'exemple; dans le deuxième Chapitre, je passerai en revue l'action des principaux alcools primaires sur leurs propres dérivés sodés, puis sur les dérivés sodés d'autres alcools, en établissant la constitution de la plupart des composés issus de leur condensation. Dans le troisième Chapitre, je montrerai l'influence de la structure et de la condensation des alcools au point de vue de la facilité avec laquelle ils donnent lieu à la réaction; enfin, m'appuyant sur les faits énoncés, j'établirai par analogie la constitution des alcools dont la synthèse aura été donnée dans ce travail et dont la structure moléculaire n'aura pas été établie directement.

Pour la facilité du langage, j'adopterai pour les alcoolates les désignations proposées par M. de Forcrand : j'appellerai *méthylalcoolate de soude* le dérivé sodé de l'alcool méthylique, *éthylalcoolate* celui de l'alcool éthylique, etc.

CHAPITRE I.

Action de l'alcool amylique de fermentation sur son dérivé sodé.

L'un des meilleurs procédés utilisés pour hydrogéner les acides aromatiques consiste à faire agir le sodium sur leur dissolution dans l'alcool amylique bouillant ([1]). L'alcool amylique est ensuite régénéré en traitant le mélange par l'eau et peut servir à une nouvelle opération.

Cette méthode d'hydrogénation peut aussi servir, comme je l'ai montré ([2]), à transformer directement les amides en amines correspondantes.

([1]) Markownikoff, *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXV, p. 372 et 3357.

([2]) Guerbet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXIX, p. 61.

Pendant le cours de ces recherches, j'observai que l'alcool amylique, utilisé dans une série d'opérations, ne distillait plus à sa température normale d'ébullition : il renfermait un composé neutre bouillant beaucoup plus haut que lui, et, quelque soin que l'on prît de dessécher exactement l'alcool amylique employé, il se formait toujours une quantité notable d'acide isovalérique.

Je cherchai alors à isoler le composé neutre qui se formait ainsi et à déterminer les conditions dans lesquelles il pouvait être obtenu en grande quantité. Ces conditions sont les suivantes :

On met, dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux, 1^{kg} d'alcool amylique avec 130^{g} de sodium, et l'on chauffe peu à peu jusqu'à ce que l'alcool amylique entre en ébullition. Tout d'abord on voit le sodium se dissoudre en dégageant de l'hydrogène, tandis qu'il se fait de l'alcool amylique sodé; puis, si l'on poursuit l'ébullition pendant 24 heures, on constate que le dégagement gazeux continue jusqu'à la fin, bien après la dissolution complète du sodium.

La température du mélange en ébullition, qui était au début de 132°, monte peu à peu jusqu'à 250°.

Après 24 heures de chauffe, on reprend la masse par l'eau, et l'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, de façon à laisser à la solution une réaction faiblement alcaline. On sépare la couche huileuse qui vient surnager, on la lave à l'eau et on la dessèche sur le carbonate de potasse.

Après plusieurs rectifications au tube Le Bel-Henninger, on peut en séparer 125^{g} d'un liquide neutre bouillant à 210°-211° (corr.).

Il reste dans le ballon distillatoire une petite quantité d'un composé huileux, que l'on rectifie sous pression réduite, ce qui permet d'en séparer 10^{g} d'un liquide bouillant à 173°-175° sous 8^{cm} de pression.

D'autre part, la solution alcaline, séparée par décanta-

tion de la couche huileuse, donne, lorsqu'on y ajoute un excès d'acide sulfurique, un mélange d'acides que l'on dessèche sur le sulfate de soude et que l'on rectifie.

On obtient d'abord de l'*acide isovalérique* passant à 174°-175°, que l'on caractérise par sa densité 0,9484 et par le point de fusion de son amide, 132°.

En poursuivant la rectification sous pression réduite, on sépare un autre acide bouillant à 164°-165° (corr.) sous 4^{cm},6 de pression.

L'acide isovalérique forme de beaucoup la partie principale. On en recueille, en effet, 150^{g} et 12^{g} seulement de l'acide bouillant à 164°-165° sous 4^{cm},6 de pression.

En résumé, il s'est formé, dans les conditions indiquées, deux corps neutres : l'un bouillant à 210°-211° (corr.), l'autre à 173°-175° (corr.) sous 8^{cm} de pression, et deux acides, dont l'acide isovalérique.

Le premier corps neutre est un alcool de la formule $C^{10}H^{22}O$, comme le montrent son analyse et la détermination de sa densité de vapeur à la température d'ébullition du benzoate d'amyle.

	I.	II.
Matière employée.	0,2670	0,2555
Acide carbonique..	0,7401	0,7093
Eau.............	0,3352	0,3224

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^{10}H^{22}O$.
C..........	75,60	75,71	75,95
H..........	13,96	14,02	13,92

Densité de vapeur :

		Densité trouvée.	Densité calculée pour $C^{10}H^{22}O$.
Matière employée..............	0^{g},0755		
Volume de l'air déplacé........	11^{mc},2		
Hauteur barométrique corrigée.	767^{mm}	5,56	5,48
Température à laquelle la lecture a été faite..................	14°		

Cet alcool est un liquide incolore, à odeur faible, bouillant à 210°-211° (corr.), insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther. Il ne se solidifie pas à — 20°. Le sodium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène; les chlorures d'acétyle et de benzoyle le transforment en éthers correspondants, qui bouillent respectivement à 126°-128° (corr.) sous 4^{cm} de pression et à 206°-207° (corr.) sous 3^{cm} de pression.

Le second corps neutre bouillant à 173°-175° sous 8^{cm} de pression est l'éther isovalérique de l'alcool précédent $C^{10}H^{21}.C^5H^9O^2$.

	I.	II.
Matière employée .	0,2530	0,2633
Acide carbonique..	0,6874	0,7144
Eau	0,2846	0,2997

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^{15}H^{30}O^2$.
C.........	74,10	74	74,38
H.........	12,50	12,61	12,39

Il est, en effet, décomposé par la potasse alcoolique en acide isovalérique et en alcool $C^{10}H^{22}O$, comme le prouve le dosage de l'acide résultant de la saponification.

Poids du liquide soumis à la saponification..	2,5100
Potasse mise en réaction	1,7741
» restant après la saponification......	1,2925
» saturée...........................	0,4816
La théorie demande......................	0,4830

L'acide bouillant à 164°-165° sous 4^{cm},6 de pression est un liquide huileux incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il répond à la formule $C^{10}H^{20}O^2$, comme le montrent son analyse et la détermination de son poids moléculaire par la méthode de M. Raoult. Il donne avec la soude, la chaux, la baryte, des sels nettement

cristallisés :

Matière employée....	0,3291
Acide carbonique...........	0,8366
Eau.......................	0,3377

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^{10}H^{20}O^2$.
C..................	69,33	69,76
H..................	11,4	11,62

Ces trois composés : alcool $C^{10}H^{22}O$, acide $C^{10}H^{20}O^2$, acide isovalérique, résultent de l'action de l'alcool amylique sur son dérivé sodé : une molécule de chacun de ces composés réagit sur l'autre suivant l'équation :

$$C^5H^{11}NaO + C^5H^{12}O = C^{10}H^{22}O + NaOH,$$

et la soude ainsi formée oxyde l'alcool amylique par la réaction bien connue de Dumas et Stas :

$$C^5H^{12}O + NaOH = C^5H^9NaO^2 + 4H.$$

Ces deux réactions peuvent, d'ailleurs, être réunies en une seule, expliquant la formation des deux composés principaux, l'alcool $C^{10}H^{22}O$ et l'acide isovalérique, qui se forment à très peu près dans les proportions qu'elle indique :

$$C^5H^{11}NaO + 2C^5H^{12}O = C^{10}H^{22}O + C^5H^9NaO^2 + 4H.$$

Enfin, l'acide $C^{10}H^{20}O^2$ se forme par la réaction de Dumas et Stas effectuée sur l'alcool correspondant

$$C^{10}H^{22}O + NaOH = C^{10}H^{19}NaO^2 + 4H.$$

J'ai vérifié par l'expérience que l'alcool $C^{10}H^{22}O$, oxydé par la potasse en fusion ou par le mélange chromique, donne bien le même acide $C^{10}H^{20}O^2$.

Le gaz qui s'est dégagé pendant toute la durée de la

réaction ne renfermait que de l'hydrogène souillé d'un peu de vapeur d'alcool amylique.

M. Haller [1] avait déjà eu entre les mains l'alcool $C^{10}H^{22}O$; mais il en avait méconnu la nature. Il l'avait obtenu en faisant réagir l'alcool amylique sodé sur l'anthraquinone. Ce dernier composé s'était transformé en anthracène et M. Haller avait pu séparer des produits de la réaction une huile bouillant à 190°-200°, répondant à la formule $C^{10}H^{20}O^2$; mais il crut avoir entre les mains l'oxyde d'amyle $C^5H^{11}-O-C^5H^{11}$.

Alcool diamylique dérivé de l'alcool amylique inactif, ou méthyl-2-diméthyl-5-heptanol-7

$$CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-C(CH^3)^2-CH^2-CH^2OH.$$

— L'alcool amylique employé dans mes premières expériences bouillait à 130°-132°. C'était un mélange d'alcool amylique inactif avec un peu d'alcool actif.

J'ai répété ces expériences sur l'alcool amylique inactif pur, préparé par la méthode de Pasteur; il bouillait à 131°,5 et n'avait plus aucune action sur la lumière polarisée.

En le chauffant, comme il a été dit, avec son dérivé sodé, j'ai obtenu l'alcool $C^{10}H^{22}O$, dont les propriétés sont différentes de celles des alcools de même formule connus jusqu'à ce jour. Je le nommerai *alcool diamylique*.

Il est liquide, incolore, faiblement odorant et ne se solidifie pas à −20°. Il bout à 211° (corr.); sa densité à 0° est 0,8491.

Chauffé avec le bisulfate de potasse, cet alcool perd une molécule d'eau et se transforme en un *diamylène* de formule $C^{10}H^{20}$, qui est liquide, incolore, et possède une odeur de térébenthine. Il bout à 155°; sa densité à 0°

---

[1] HALLER, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CXX, 1895, p. 1105.

est 0,7705. Ainsi que nous le verrons dans la suite, ce diamylène a pour constitution

$$CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2-C(CH^3)^2-CH=CH^2;$$

c'est le *méthyl-2-diméthyl-5-heptène-7*. Il est différent de tous les diamylènes connus jusqu'ici.

Matière employée	0,2410
Acide carbonique	0,7570
Eau	0,3106

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^{10}H^{20}$.
C	85,66	85,71
H	14,32	14,28

L'alcool diamylique, chauffé avec l'anhydride phosphorique, se transforme en un mélange de carbures bouillant de 150° à 300°, duquel il a été impossible de retirer aucun produit défini.

Le perchlorure de phosphore réagit avec violence sur l'alcool diamylique. En modérant la réaction, on peut le transformer en son *éther chlorhydrique* $C^{10}H^{21}Cl$, liquide incolore huileux, bouillant à 130°-132° sous 7^{cm} de pression. Ce chlorure se décompose avant de bouillir, lorsqu'on le chauffe sous la pression normale, en se colorant fortement et dégageant de l'acide chlorhydrique en abondance.

		Théorie pour $C^{10}H^{21}Cl$.
Matière employée	0,3250	
Chlorure d'argent	0,2625	
Chlore pour 100	19,9	20,11

L'*éther acétique* de l'alcool diamylique a été obtenu en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'alcool. Il bout à 132°-133° (corr.) sous 5^{cm} de pression et à 218°-220°

(corr.) sous la pression normale. Sa densité à 0° est 0,8701. 1,064 d'éther acétique ont été saponifiés par une solution titrée de potasse.

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{21}C^{2}H^{3}O^{2}$.
Acide acétique	0,317	0,318

L'*éther isovalérique*, qui se produit en petites quantités dans la réaction où prend naissance l'alcool diamylique, bout à 258°-259° (corr.) sous la pression normale et à 173°-175° (corr.) sous 8cm de pression.

L'*éther benzoïque*, préparé au moyen du chlorure de benzoïle, bout à 210°-212° (corr.) sous 4cm de pression.

Acide divalérique $C^{10}H^{20}O^{2}$. — L'oxydation de l'alcool diamylique par la potasse fondante, ou par le mélange chromique, le transforme en un acide de formule $C^{10}H^{20}O^{2}$, que je nommerai *acide divalérique*. On l'obtient surtout avec facilité par le premier moyen; il suffit pour cela de chauffer à 210°-230°, dans un tube de fer, l'alcool diamylique avec la potasse récemment fondue, pour le transformer presque en entier en divalérate de potasse.

Je signale en passant, comme très avantageuse, cette méthode de transformation des alcools primaires en acides correspondants, lorsque le point d'ébullition de l'alcool considéré est supérieur à 200°. Elle donne de bien meilleurs rendements que l'oxydation par l'acide chromique seul, ou en présence d'acide sulfurique.

Matière employée	0,2620
Acide carbonique	0,6670
Eau	0,2755

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^{10}H^{20}O^{2}$.
C	69,42	69,76
H	11,68	11,62

Le chlorure de l'acide divalérique $C^{10}H^{19}ClO$ bout à 115° sous 6cm de pression.

Son amide $C^{10}H^{21}AzO$ fond à 112°. Il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

Constitution du diamylène et de l'alcool diamylique. — Afin d'établir la constitution de l'alcool diamylique, j'ai oxydé par le mélange chromique le carbure éthylénique qui se forme lorsqu'on le déshydrate par le bisulfate de potasse.

J'ai agité pendant 4 jours un mélange de 12g de diamylène, 88g de bichromate de potasse, 120g d'acide sulfurique et 3l d'eau. Le mélange est ensuite porté à l'ébullition, et l'on peut constater qu'il se dégage de l'*acide carbonique* troublant l'eau de chaux en même temps que distille de l'*acétone*, que l'on caractérise en le transformant en iodoforme. Le mélange est alors saturé d'hydrogène sulfuré pour détruire l'acide chromique; puis on sépare le carbure qui surnage; il ne tient en dissolution aucun acide, car il ne cède rien à la dissolution de carbonate de soude.

La solution aqueuse sous-jacente est alors distillée et divisée en cinq fractions :

1...	500 cm³	renfermant une quantité d'acides	correspondant à		0,510	SO^4H^2
2...	460	»	»	»	0,500	»
3...	410	»	»	»	0,504	»
4...	675	»	»	»	0,687	»
5...	455	»	»	»	0,535	»

Chacune de ces liqueurs est ensuite soumise à la séparation fractionnée par la méthode de Liebig. Pour cela, la moitié de la liqueur n° 1, par exemple, est saturée exactement par la potasse; on y ajoute l'autre moitié et l'on distille tant que le distillat est acide. On obtient ainsi une première fraction 1_a; le résidu est additionné d'un excès

d'acide sulfurique, puis distillé à la vapeur tant que le distillat est acide : celui-ci constitue la fraction 1_b.

Afin de connaître la nature des acides contenus dans chacune de ces fractions 1_a, 1_b, 2_a, 2_b, etc., on les alcalinise par l'eau de baryte ; l'excès de baryte est précipité par l'acide carbonique, puis, après ébullition et filtration, chacune des liqueurs est évaporée à siccité et le résidu est desséché à 110°, pesé et analysé. Pour cela, on y dose le baryum après dissolution dans l'eau et précipitation par l'acide sulfurique. On obtient ainsi les chiffres de la colonne A du Tableau.

Chacune des liqueurs, séparée par filtration du sulfate de baryte, renferme les acides organiques des sels de baryte 1_a, 1_b, 2_a, 2_b, etc. Elles peuvent donc servir à un fractionnement ultérieur effectué comme plus haut par saturation fractionnée, et l'on obtient de nouvelles liqueurs 1_{a_1}, 1_{a_2}, 1_{b_1}, 1_{b_2}, 2_{a_1}, 2_{a_2}, etc., que l'on analysera comme on l'a fait pour les solutions 1_a, 1_b, 2_a, 2_b, etc. Les proportions de baryum contenues dans chacun des sels 1_{a_1}, 1_{a_2}, etc., sont inscrites dans la colonne B du Tableau.

Enfin, dans la colonne C, on a réuni les poids de baryum correspondant à 100g des sels de baryte de chacun des acides susceptibles d'être formés dans l'oxydation du diamylène, en admettant, pour la constitution de ce carbure, toutes les hypothèses possibles.

Fractions.	Poids de baryum pour 100g de sel. A.	B.		C.	
1_a	39,76	1_{a_1}	39,42	Hexylate	37,33
		1_{a_2}	40,42		
1_b	42,82	1_{b_1}	41,25	Valérate	40,41
		1_{b_2}	42		
2_a	41,34	2_{a_1}	40,23	Butyrate	44,05
		2_{a_2}	40,78		
2_b	45,75	2_{b_1}	41,43		
		2_{b_2}	46,70		

Fractions.	A.		B.	C.	
	Poids de baryum pour 100^g de sel.				
3_a	45,69	3_{a_1}	42	Propionate.....	48,41
		3_{a_2}	54,28		
3_b......	50,15	3_{b_1}	50,46		
		3_{b_2}	»		
4_a	46,96	4_{a_1}	47,07		
		4_{a_2}	53,2		
4_b......	53,2			Acétate........	53,73
5......	53,5				

Ce Tableau montre d'une manière évidente que l'oxydation du diamylène a produit exclusivement les *acides acétique* et *valérique*. Ajoutons l'*acide carbonique* et l'*acétone,* caractérisés plus haut.

Si l'on examine les diverses formules de constitution que l'on peut attribuer au diamylène correspondant à l'alcool diamylique, issu lui-même de la condensation de 2^{mol} d'alcool isoamylique

$$CH^3 - CH(CH^3) - CH^2 - CH^2OH,$$

on voit que la suivante seule s'accorde avec les résultats de l'expérience

$$CH^3 - CH(CH^3) - CH^2 - CH^2 - C(CH^3)^2 - CH = CH^2.$$

Un tel carbure donnerait, en effet, par oxydation : de l'acétone et les acides acétique, carbonique, isovalérique.

On en déduit pour l'alcool diamylique la formule

$$CH^3 - CH(CH^3) - CH^2 - CH^2 - C(CH^3)^2 - CH^2 - CH^2OH;$$

c'est le *méthyl-2-diméthyl-5-heptanol-7*.

CHAPITRE II.

I. — Action des divers alcools primaires sur leurs propres dérivés sodés.

Alcool méthylique et méthylalcoolate de sodium. — L'alcool méthylique, chauffé avec son dérivé sodé, ne

donne pas lieu à la réaction que nous venons d'étudier sur l'alcool isoamylique et que nous étudierons dans la suite sur les autres alcools. Il fait exception à la règle, comme cela a lieu pour le premier terme d'une série dans beaucoup de réactions chimiques.

L'alcool méthylique réputé pur du commerce renfermant presque toujours de l'alcool éthylique, ainsi que l'a montré M. Berthelot [1] et que j'ai pu le constater moi-même, il était nécessaire de l'en priver. Pour déceler l'alcool éthylique dans le mélange, M. Berthelot chauffe celui-ci avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, l'alcool méthylique fournit de l'éther méthylique gazeux entièrement absorbable par l'eau ou l'acide sulfurique concentré, tandis que l'alcool ordinaire produit de l'éthylène, qui n'est pas absorbé par les liquides précédents, au moins dans un contact de quelques instants, et qui peut être caractérisé et dosé par le brome.

L'alcool méthylique que j'ai employé a été privé d'alcool éthylique par une série de cristallisations de son éther oxalique. La saponification de celui-ci a fourni de l'alcool ne donnant plus d'éthylène lorsqu'on le chauffait avec l'acide sulfurique concentré. On l'a ensuite desséché par plusieurs distillations sur la baryte caustique.

On a préparé des tubes renfermant chacun 3^{g} de sodium et 25^{cm^3} de cet alcool, et on les a scellés à la lampe après dissolution complète du métal. Ils ont été ensuite chauffés 24 heures à 200°. On ne peut les chauffer à 230°-240°, parce qu'ils éclatent tous à cette température. Après la chauffe, on a constaté, en les ouvrant, une très faible pression due à de l'hydrogène.

L'alcool qu'ils renfermaient a été soumis à une série de distillations fractionnées à la colonne Le Bel-Henninger,

---

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1039.

afin de concentrer dans les résidus l'alcool éthylique qui aurait pu se former; puis on a soumis ces résidus à l'essai de M. Berthelot, qui permet de déceler 2 pour 100 de cet alcool dans l'alcool méthylique. Ils n'ont pas fourni la moindre trace d'éthylène.

L'alcool méthylique chauffé avec le méthylalcoolate de sodium ne se comporte donc pas comme l'alcool amylique; à 200° il reste inaltéré, à 230°-240° il se décompose avec production d'une quantité suffisante de produits gazeux pour faire éclater tous les tubes.

Alcool éthylique et éthylalcoolate de sodium. — La production de l'alcool diamylique aux dépens de l'alcool amylique et de son dérivé sodé a lieu, comme nous l'avons vu, vers 200°-220°, température d'ébullition du mélange. Il n'est donc pas étonnant qu'il ne se produise aucune réaction entre l'alcool éthylique et l'éthylalcoolate de sodium à la température d'ébullition de leur mélange, qui ne dépasse pas 100°.

Pensant obtenir un meilleur résultat, j'ai chauffé en tubes scellés à 210° pendant 24 heures un mélange d'alcool éthylique et d'éthylalcoolate de sodium préparé en faisant dissoudre 1 partie de sodium dans 10 parties d'alcool.

A l'ouverture des tubes il se dégage un gaz que l'on fait barboter dans une série de trois flacons laveurs dont le premier et le dernier renferment de l'eau, le deuxième contenant du brome. Le gaz non absorbé est recueilli sur la cuve à eau. Son analyse prouve qu'il est exclusivement formé par de l'*hydrogène*.

Le contenu des deux derniers flacons laveurs est alors réuni et décoloré par l'acide sulfureux. On obtient ainsi un liquide plus lourd que l'eau, que l'on dessèche sur le chlorure de calcium et que l'on rectifie. Ce liquide possède toutes les propriétés du *bromure d'éthylène*.

Matière employée	0,561
Bromure d'argent	1,119

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^2H^4Br^2$.
Br	84,9	85,1

Les gaz contenus dans les tubes scellés sont donc de l'*éthylène* et de l'*hydrogène*.

Le liquide que ces tubes renferment est distillé, puis rectifié un grand nombre de fois à la colonne Le Bel-Henninger. Il est à peu près exclusivement formé d'alcool éthylique non altéré : le contenu de vingt tubes, soit le produit de la réaction sur 300^g d'alcool, n'a donné que $2^g,50$ de liquide bouillant au-dessus de 100°.

D'autre part, le résidu de la distillation a été dissous dans l'eau et la solution a été évaporée pour chasser tout l'alcool qu'elle renfermait. Elle ne contient plus alors que de l'*acétate de soude* et de la soude.

L'alcool éthylique, en réagissant sur son dérivé sodé, a donc produit presque exclusivement de l'*acide acétique*, de l'*éthylène* et de l'*hydrogène*. Ces composés ont pris naissance dans la réaction suivante :

$$C^2H^6O + C^2H^5NaO = C^2H^4 + C^2H^3NaO^2 + 2H^2.$$

En effet, si l'on détermine le poids de l'acide acétique et de l'éthylène formés, celui-ci à l'état de bromure d'éthylène, on trouve que les quantités de ces composés qui ont pris naissance dans la réaction sont, à très peu près, équivalentes à celles que fournit le calcul appliqué à l'équation précédente. Ainsi, dans une expérience, la réaction opérée sur 45^g d'alcool éthylique a donné $2^g,40$ d'acide acétique qui correspondraient, d'après le calcul, à $7^g,5$ de bromure d'éthylène. Il en a été trouvé 7^g.

Alcool éthylique et éthylalcoolate de baryum; synthèse de l'alcool butylique normal. — L'alcool éthylique ne semblait donc pas se comporter comme l'alcool amy-

lique, puisqu'en réagissant sur son dérivé sodé il ne donne pas naissance à l'alcool butylique, comme il était permis de le supposer, mais bien de l'éthylène.

L'élimination de la soude, au lieu de s'effectuer entre l'alcool et son dérivé sodé, comme dans le cas habituel, s'effectue simplement aux dépens de l'alcoolate de sodium

$$C^2H^5NaO = C^2H^4 + NaOH.$$

J'ai pensé que la réaction générale, qui ne se produit pas avec l'éthylalcoolate de sodium, se produirait peut-être avec l'éthylalcoolate de baryum, et l'expérience a confirmé mon hypothèse. En chauffant à 230°-240° une solution concentrée d'éthylalcoolate de baryum dans l'alcool absolu, il se produit, ainsi que nous allons le voir, une petite quantité d'*alcool butylique normal,* en même temps que de l'*éthylène,* de l'*hydrogène,* de l'*acétate* et du *carbonate de baryte.*

On prépare la solution concentrée d'éthylalcoolate de baryte comme le recommande M. Berthelot (¹) en dissolvant à froid de la baryte caustique dans l'alcool absolu et portant la solution à l'ébullition. L'éthylalcoolate de baryte, moins soluble à chaud qu'à froid, se précipite, et il suffit d'éliminer par décantation la plus grande partie de la solution surnageante pour avoir, après refroidissement de la liqueur, une solution concentrée d'éthylalcoolate de baryte. Celle qui a servi à mes expériences en renfermait 28,5 pour 100.

Cette solution est distribuée dans des tubes que l'on scelle à la lampe et que l'on chauffe à 230°-240° pendant trois fois 24 heures. Toutes les 24 heures, on ouvre les tubes pour donner issue aux gaz et on les ferme de nouveau.

On fait passer les gaz ainsi produits dans une série de

(¹) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XXX, p. 142.

cinq flacons laveurs renfermant successivement : de l'eau, du brome, une solution de soude, de l'acide sulfurique concentré, de l'alcool absolu ; puis on les recueille sur la cuve à eau. Le brome a pour but de retenir l'éthylène, la soude retient les vapeurs de brome, l'acide sulfurique dessèche le gaz, enfin l'alcool absolu est destiné à dissoudre éventuellement le formène qui se forme, comme M. Destrem (1) l'a montré, dans la décomposition pyrogénée de l'éthylalcoolate de baryte. Disons de suite qu'il ne s'est pas produit de formène dans mes expériences. On trouve, au contraire, qu'il s'est formé une petite quantité de *bromure d'éthylène,* et l'analyse du gaz recueilli sur la cuve à eau montre qu'il est seulement formé d'*hydrogène.*

Le contenu des tubes scellés est alors introduit dans un ballon et distillé au bain d'huile jusqu'à siccité. Le résidu se montre formé d'*acétate,* de *carbonate de baryte* et d'*éthylalcoolate de baryte* non altéré.

Le distillat est rectifié à la colonne Le Bel-Henninger ; il passe à la distillation entre 76° et 130°, la plus grande partie entre 76° et 80° ; et, comme les premières fractions présentent nettement l'odeur de l'éther acétique, on réunit toutes les fractions et on les fait bouillir à reflux avec de la potasse caustique, afin de saponifier les éthers. On rectifie ensuite un grand nombre de fois et l'on arrive à séparer une petite quantité de liquide bouillant à 115°-117° comme l'*alcool butylique normal* et possédant la composition de ce composé, $C^4H^{10}O$.

	I.	II.
Matière employée	0,2510	0,2751
Acide carbonique	0,5798	0,6349
Eau	0,3574	0,3960

(1) DESTREM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII, p. 23.

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^4H^{10}O$.
C.........	63,00	62,95	63,16
H.........	15,82	16,00	15,79

Afin de l'identifier d'une manière certaine, on en oxyde 1^g par le mélange chromique et l'on obtient un acide possédant l'odeur de l'acide butyrique; on en prépare le sel ammoniacal, puis l'amide, et l'on constate que celui-ci fond à 114°-115°, alors que l'amide butyrique normal fond à 115°.

Il est donc bien démontré qu'il se forme de l'alcool butylique normal dans l'action à 230°-240° de l'alcool éthylique sur l'éthylalcoolate de baryte; mais la réaction est très lente et ne donne que de faibles rendements. En opérant sur 500^g de la solution concentrée d'éthylalcoolate de baryte, il n'a été obtenu que 3^g environ d'alcool butylique.

Nous verrons dans la suite que la synthèse des alcools [illegible]opylique, dibutylique et diœnanthylique, comme celle de l'alcool diamylique, s'effectue avec de bons rendements.

Alcool propylique et propylalcoolate de soude; synthèse de l'alcool dipropylique ou méthyl-4-pentanol-5, $CH^3 — CH^2 — CH^2 — CH(CH^3) — CH^2OH$. — Pour faire réagir l'alcool propylique sur son dérivé sodé, on opère en tubes scellés. On verse dans chaque tube 15^g d'alcool et 1^g de sodium dont on hâte la dissolution en chauffant au bain-marie. Lorsque tout le sodium s'est ainsi transformé en propylalcoolate, on scelle les tubes à la lampe et on les chauffe 12 heures à 220°-230°. On ouvre alors les tubes pour donner issue aux gaz, que l'on recueille comme nous l'avons vu dans le cas de l'al-

cool éthylique, et on les scelle de nouveau pour les chauffer encore pendant 12 heures à la même température. Le gaz qui prend naissance est exclusivement formé d'hydrogène; il se produit en assez grande abondance pour faire éclater la plupart des tubes, si l'on ne prend pas la précaution de lui donner issue après 12 heures de chauffe.

Le contenu des tubes est devenu presque entièrement solide, par suite de la formation de propionate de soude. On l'introduit dans un petit ballon distillatoire que l'on chauffe jusqu'à 200°; on recueille ainsi un mélange d'alcool propylique, d'éther propylpropionique et d'alcool dipropylique.

Au résidu de la distillation, on ajoute de l'eau et l'on décante l'huile qui vient surnager : elle est surtout formée d'alcool dipropylique; on la joint au distillat et l'on chauffe leur mélange à reflux avec un peu de potasse caustique, qui saponifie l'éther propylpropionique. On ajoute ensuite quelques gouttes d'eau et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique : les alcools viennent surnager la dissolution de carbonate de potasse formé. On les sépare facilement par décantation, on les dessèche et on les soumet à la distillation fractionnée.

L'alcool dipropylique ainsi obtenu répond à la formule $C^6H^{14}O$; il est liquide et ne se solidifie pas à — 20°; il bout à 148° à la pression de 762^{mm}.

	I.	II.
Matière employée..........	0,2564	0,2810
Acide carbonique..........	0,7239	0,7941
Eau......................	0,2476	0,2692

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^6H^{14}O$.
C.................	77,01	77,07	77,27
H.................	10,72	10,64	10,60

Cet alcool s'est produit dans la réaction

$$C^3H^6O + C^3H^8NaO = C^6H^{14}O + NaOH.$$

Oxydé par le mélange chromique, cet alcool se transforme en un acide de formule $C^6H^{12}O^2$, qui est liquide, incolore, de consistance huileuse et bout à 193°,5 à la pression de 762^{mm}.

	I.	II.
Matière employée..........	0,2755	0,3012
Acide carbonique..........	0,6252	0,6832
Eau......................	0,2591	0,2814

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^6H^{12}O^2$.
C.................	61,89	61,86	62,02
H.................	10,45	10,38	10,34

Les points d'ébullition de l'alcool dipropylique et de l'acide correspondant étant identiques respectivement à ceux du *méthyl-4-pentanol-5* et de l'acide *méthyl-4-pentanoïque-5* déjà décrits par MM. Lieben et Zeisel (¹), j'ai préparé l'amide de l'acide que j'avais obtenu, et j'ai constaté qu'il fond à 94° comme l'amide de l'acide méthyl-4-pentanoïque 5.

L'alcool dipropylique est donc identique avec l'alcool de MM. Lieben et Zeisel et la soudure des deux molécules propyliques s'est faite par le carbone voisin du groupement fonctionnel

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}\!\!>\!CH^2 + CH^2OH - C^2H^5 = \begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}\!\!>\!CH - C^3H^7 + H^2O.$$

Alcool butylique normal et butylalcoolate de soude; synthèse de l'alcool dibutylique ou méthyl-5-heptanol-7, $CH^3 - (CH^2)^3 - CH(CH^3) - CH^2 - CH^2OH$. — La

(¹) Lieben et Leisel, *Monatshefte für Chemie*, t. IV, p. 31.

condensation de l'alcool butylique avec son dérivé sodé se fait exactement comme la précédente; elle donne naissance à l'*alcool dibutylique*, qui répond à la formule $C^8H^{18}O$.

$$C^4H^{10}O + C^4H^9NaO = C^8H^{18}O + NaOH.$$

	I.	II.
Matière employée..........	0,2325	0,2610
Acide carbonique..........	0,6284	0,7049
Eau	0,2912	0,3288

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^8H^{18}O$.
C.................	73,71	73,66	73,85
H.................	13,91	14,00	13,85

L'alcool dibutylique est un liquide incolore, huileux, bouillant à 181° à la pression de 756^{mm}. Sa densité à 0° est 0,8483.

Constitution. — Étant donnée la réaction de formation de l'alcool dibutylique, on peut admettre que la soude éliminée se forme aux dépens de l'oxhydryle fonctionnel de l'une des molécules butyliques, qui emprunte 1^{at} d'hydrogène à l'un des groupements carbonés de l'autre molécule. Il y avait lieu de rechercher quel est ce groupement carboné, c'est-à-dire à quel endroit de la chaîne se fait la soudure des deux molécules butyliques.

Pour l'établir, j'ai oxydé l'alcool dibutylique par le mélange chromique et j'ai déterminé la nature des produits d'oxydation.

En limitant l'oxydation, on arrive d'abord à l'acide dibutyrique $C^8H^{16}O^2$; l'alcool dibutylique est donc un alcool primaire, ce qui exclut la soudure par les deux groupements fonctionnels.

Si l'on poursuit l'oxydation, il se dégage un peu d'acide carbonique et l'on arrive à un mélange d'acides assez difficiles à séparer les uns des autres. Toutefois, en

employant la méthode classique de Liebig (saturations fractionnées des acides suivies de distillations), je suis arrivé à obtenir une séparation suffisante pour les caractériser.

Chaque fraction a été saturée par la baryte et l'on a dosé le baryum à l'état de sulfate dans chacun des sels formés, ce qui a fourni les chiffres de la colonne A. Chacune des liqueurs où l'on avait ainsi précipité la baryte par l'acide sulfurique tenait en dissolution l'acide correspondant. On a pu séparer chacune d'elles en deux nouvelles fractions, par la méthode de Liebig, et, en dosant le baryum dans les sels de baryte résultant de la saturation de ces fractions, on a obtenu les chiffres de la colonne B. Enfin, dans la colonne C, on a réuni les poids de baryum correspondant à 100g de chacun des sels de baryte susceptibles d'être rencontrés dans l'oxydation de l'acide dibutyrique, en admettant pour sa constitution toutes les hypothèses possibles.

		Poids de baryum pour 100g de sel.			
Fractions.		A.	B.	C.	
1	Acides huileux insolubles dans l'eau.	32,86	»	Dibutyrate..	32,38
2	....	37,72	a. 33 b. 43,10	Œnanthylate	34,68
3	....	40	a. 37,77 b. 43,27	Caproate....	37,33
4	....	43,50	a. 42,79 b. 44,82	Valérate	40,41
5	....	48,80	a. 46,93 b. 50,72	Butyrate....	44,05
6	....	50,50	a. 48,02 b. 52,01	Propionate..	48,41
7	....	52	a. 51,56 b. 52,20	Acétate......	53,73

En rapprochant les chiffres trouvés de ceux correspondant aux divers acides gras, on voit qu'il s'est produit les acides *dibutyrique*, *valérique*, *butyrique* et *acétique*.

La teneur en baryum du sel n° 5 pouvait faire croire à la présence de l'acide propionique; on voit qu'un nouveau fractionnement fournit des liqueurs renfermant surtout, l'une de l'acide butyrique, l'autre de l'acide acétique. Ajoutons que l'odeur de diverses fractions permet de lever tous les doutes que pourrait faire naître la séparation incomplète des divers acides. C'est ainsi que les fractions 2_a, 2_b, 3_a ont l'odeur de l'acide valérique, les fractions 3_b, 4_a, 4_b, 5_a possèdent celle de l'acide butyrique; enfin les autres fractions n'ont aucune odeur sensible.

On est ainsi conduit à attribuer à l'acide dibutyrique la formule $CH^3-(CH^2)^3-CH(CH^3)-CH^2-CO^2H$.

Un tel acide donnerait, en effet, beaucoup d'acides butyrique et acétique et un peu d'acides carbonique et valérique. La formation simultanée de ces divers acides ne concorde d'ailleurs avec aucune autre hypothèse sur la constitution de l'acide dibutyrique.

On peut en conclure que l'alcool dibutylique a pour formule de constitution :

$$CH^3-(CH^2)^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2OH\,;$$

c'est le *méthyl-5-heptanol-7*.

Les propriétés et la constitution de l'alcool dibutylique ne correspondent à aucun des alcools de même composition connus jusqu'à ce jour; son étude détaillée sera faite ultérieurement.

Alcool isobutylique et isobutylalcoolate de soude. — Tandis que l'alcool butylique normal, chauffé avec son dérivé sodé, donne avec de bons rendements l'alcool dibutylique, l'alcool isobutylique ne fournit dans les mêmes conditions que des traces d'un alcool deux fois plus riche en carbone.

En effet, en chauffant à 220°-235° en tubes scellés pen-

dant 24 heures 200g de cet alcool partiellement transformé en isobutylalcoolate de soude par 20g de sodium, on n'a pu isoler des produits de la réaction que 2g,50 d'un composé neutre bouillant de 115° à 190°. Il n'a pas été analysé, la quantité obtenue étant trop faible pour permettre une purification suffisante. Il ne s'est pas produit de butylène et il s'est fait seulement de très petites quantités d'acide isobutyrique.

Une autre opération, faite sur 200g d'alcool isobutylique en chauffant à 250° pendant 24 heures, a fourni 3g d'un alcool bouillant à 178°-183°, répondant à peu près à la formule $C^8H^{18}O$ (C trouvé, 72,52; calculé, 73,85; H trouvé, 15,25; calculé, 13,85).

Ce rendement si faible, dû vraisemblablement à la constitution de l'alcool isobutylique, est voisin de celui que donne l'alcool éthylique transformé en alcool butylique normal.

Alcool dipropylique et dipropylalcoolate de soude. — Comme l'alcool isobutylique, l'alcool dipropylique $CH^3—CH^2—CH^2—CH(CH^3)—CH^2OH$ ne réagit pour ainsi dire pas sur son dérivé sodé. Lorsqu'on chauffe leur mélange en tubes scellés à 200°-220° pendant 24 heures, il reste à peu près inaltéré.

Cette exception à la règle générale est peut-être due à la constitution commune à ces alcools qui, tous deux, ont leur groupement fonctionnel réuni à un carbone tertiaire.

Alcool œnanthylique et œnanthylalcoolate de soude; synthèse des alcools diœnanthylique-β et triœnanthylique. — L'alcool œnanthylique $C^7H^{16}O$, réagissant à 220° sur son dérivé sodé, donne d'abord naissance à l'alcool diœnanthylique-β $C^{14}H^{30}O$:

$$C^7H^{16}O + C^7H^{15}NaO = C^{14}H^{30}O + NaOH;$$

puis réagissant sur le diœnanthylalcoolate de soude qui

se forme, il produit l'alcool triœnanthylique $C^{21}H^{44}O$:

$$C^7H^{16}O + C^{14}H^{29}NaO = C^{21}H^{44}O + NaOH.$$

L'alcool œnanthylique employé provenait de la réduction de l'œnanthol par l'amalgame de sodium en liqueur acétique et bouillait à 174°-175°.

Dans une bouteille en cuivre, munie d'un réfrigérant à reflux, on chauffe peu à peu 400^g de cet alcool avec 30^g de sodium jusqu'à 220°, température que l'on maintient pendant 12 heures. On observe un dégagement d'hydrogène, d'abord très rapide, par suite de la réaction du sodium sur l'alcool, puis beaucoup plus lent, mais très régulier; il est alors produit par l'oxydation de l'alcool œnanthylique sous l'influence de la soude formée dans les réactions ci-dessus. Enfin, après 12 heures de chauffe, le dégagement d'hydrogène cesse à peu près complètement; la réaction est terminée.

On reprend le mélange par l'eau et on l'additionne d'une quantité d'acide sulfurique telle que la solution aqueuse reste franchement alcaline; on achève alors la saturation par un courant d'acide carbonique et on laisse déposer le mélange, qui se sépare en deux couches : une couche aqueuse, une couche huileuse qui surnage.

La solution aqueuse séparée est alors additionnée d'un excès d'acide sulfurique qui en précipite des acides huileux, que l'on sèche et que l'on soumet à la distillation fractionnée. Les 243^g de produit brut donnent ainsi 150^g d'un liquide bouillant à 222°-225° sous la pression ordinaire : c'est de l'*acide œnanthylique;* puis 50^g de produit distillant de 190° à 192° sous 13^{mm} de pression. Cette dernière fraction est rectifiée de nouveau : elle distille presque entièrement entre 190° et 191°. L'analyse et un titrage acidimétrique lui assignent la formule $C^{14}H^{28}O^2$.

Matière employée	0,2010
Acide carbonique	0,5396
Eau	0,2228

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^{14}H^{28}O^2$.
C	73,21	73,68
H	12,31	12,28

A 15°, cet acide a pour densité 0,8860; refroidi à — 10°, il cristallise et ses cristaux fondent à + 4°. Il est donc différent des deux acides de même composition déjà connus : l'acide myristique, qui fond à 53°,8 ; l'acide diœnanthylique de M. Perkin, qui reste liquide à — 10°; je le nommerai *acide diœnanthylique-β*.

La couche huileuse, séparée comme il a été dit, renferme les alcools, en partie libres, en partie à l'état d'éthers œnanthyliques. On la fait bouillir avec la potasse caustique pour saponifier ceux-ci, puis on distille le produit sous pression réduite.

Il passe d'abord de l'alcool œnanthylique qui n'a pas pris part à la réaction, puis deux fractions principales qui, après six rectifications sous 13mm de pression, donnent 72g d'un alcool bouillant à 151°,5-152°,5 sous 13mm de pression et 8g d'un autre alcool bouillant à 202°-206° sous la même pression.

Le premier répond à la formule $C^{14}H^{30}O$.

	I.	II.
Matière employée	0,2093	0,2075
Acide carbonique	0,6023	0,5985
Eau	0,2658	0,2640

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie. pour $C^{14}H^{30}O$.
C	78,72	78,65	78,50
H	14,11	14,25	14,02

Je le nommerai *alcool diœnanthylique-β*; c'est un liquide incolore, d'odeur faible, ne se solidifiant pas à — 20°. Il bout à 286°-289° sous la pression normale, le

thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur, et à 151°,5-152°,5 (corr.) sous 13^{mm} de pression. Sa densité à 0° est 0,8405.

Le second a pour formule $C^{21}H^{44}O$; c'est l'*alcool triœnanthylique*.

	I.	II.
Matière employée	0,2477	0,2023
Acide carbonique	0,7300	0,5999
Eau........................	0,3255	0,2577

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^{21}H^{44}O$.
C.............	80,37	80,87	80,77
H.............	14,60	14,15	14,10

Cet alcool est un liquide incolore, à peu près inodore; il bout à 202°-206° (corr.) sous 13^{mm} de pression et a pour densité, à 15°, 0,8447.

Afin de m'assurer que ce composé était bien un alcool, j'en ai fait bouillir 0^{g},2946 à reflux pendant une demi-heure, avec 1^{g},7090 d'anhydride acétique, dont 1^{g} décomposé par l'eau donne 1^{g},153 d'acide acétique. J'ai traité par l'eau le mélange d'alcool et d'anhydride après réaction, et j'ai dosé l'acide acétique restant; il y en avait 1,888; il en était donc disparu 0,0816 qui ont été transformés en acétate de diœnanthyle; or la théorie prévoit la disparition de 0,0825 d'acide acétique pour la formule $C^{14}H^{30}O$.

Constitution de l'alcool diœnanthylique. — Pour connaître la constitution de l'alcool diœnanthylique $C^{14}H^{30}O$, je l'ai d'abord transformé en acide diœnanthylique $C^{14}H^{28}O^2$, que j'ai décrit plus haut. Puis cet acide a été oxydé par le mélange chromique, ce qui a donné des acides huileux insolubles dans l'eau et des acides solubles dans ce liquide.

Chacun des deux groupes d'acides a été traité comme il

a été dit à propos de la séparation des acides issus de l'oxydation de l'alcool dibutylique. Les chiffres obtenus sont consignés dans le Tableau suivant :

Fractions.	Poids de baryum pour 100g de sel.				
Acides insolubles.	A.	B.		C.	
1	31,10		»	Caprylate	32,38
2	33,40		»	Œnanthylate	34,68
3	34,74		»	Caproate	37,33
4	35,58		»		
Acides solubles.					
1	35,27		»		
2	35,13		»		
3	40,30	*a*	41,17	Valérate	40,41
		b	39,10		
4	45,30	*a*	45,46	Butyrate	44,05
		b	45,67		
5	49,80	*a*	47,50	Acétate	53,73
		b	52,10		

Les chiffres obtenus et l'odeur des diverses fractions montrent qu'il s'est produit les acides *caprylique, œnanthylique, valérique, butyrique, acétique*. Ajoutons qu'il s'est dégagé de l'*acide carbonique*.

Ce sont précisément les acides qui résulteraient de l'oxydation de l'acide ayant pour constitution

$$\begin{array}{l} CH^3-(CH^2)^6-\underset{\displaystyle (CH^2)^3-CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2.OH\,; \end{array}$$

aucune autre hypothèse ne concorde, d'ailleurs, avec les faits. On en déduit pour l'alcool diœnanthylique la formule

$$\begin{array}{l} CH^3-(CH^2)^6-\underset{\displaystyle (CH^2)^3-CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2.OH, \end{array}$$

qui en fait le *butyl*-8-*décanol*-10.

Alcool diœnanthylique-β et diœnanthylalcoolate de soude; synthèse de l'alcool tétraœnanthylique ou

butyl-8-*heptyl-butyl*-11-*tridécanol*-13 :

$$CH^3-(CH^2)^6-\underset{\substack{|\\ C^4H^9}}{CH}-CH^2-CH^2-\underset{\substack{\diagup\diagdown\\ C^4H^9\ C^7H^{15}}}{C}-CH^2-CH^2.OH.$$

— Dans un petit ballon muni d'un long tube droit, servant de réfrigérant à reflux, on met 30g d'alcool diœnanthylique bouillant à 151°,5-152°,5 avec 1g de sodium, et l'on chauffe au bain d'huile à 230°-250° pendant 18 heures.

On traite de la manière habituelle le produit de la réaction. La distillation fractionnée sous 13mm de pression permet de séparer 10g d'un alcool bouillant à 290°-295° (non corr.) et répondant à la formule $C^{28}H^{58}O$.

	I.	II.
Matière employée.....	0,1987	0,2522
Acide carbonique.....	0,5950	0,7551
Eau..................	0,2548	0,3246

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^{28}H^{58}O$.
C.........	81,70	81,66	81,95
H.........	14,25	14,30	14,13

On peut constater que presque tout l'alcool diœnanthylique mis en réaction a disparu et que l'acide diœnanthylique est presque tout entier à l'état d'éther diœnanthylique.

L'alcool tétraœnanthylique est un liquide incolore, inodore; sa densité est, à 0°, 0,8514 et à 15° 0,8418. Il bout à 295°-300° (corr.) sous 13mm de pression. Sa constitution sera établie plus loin.

II. — Action des alcools primaires sur les dérivés sodés d'autres alcools.

La réaction qui se produit entre un alcool et son propre dérivé sodé se produit également entre cet alcool et le dérivé sodé d'un autre alcool, de telle sorte qu'elle est tout à fait générale et peut être formulée :

$$C^m H^{2m+1}.OH + C^n H^{2n+1}.ONa = C^{m+n} H^{2(m+n)+1}.OH + NaOH.$$

Nous venons de voir, en effet, que, si l'on chauffe l'alcool œnanthylique $C^7H^{16}O$ avec son dérivé sodé, on obtient à la fois de l'alcool diœnanthylique $C^{14}H^{30}O$ et de l'alcool triœnanthylique $C^{21}H^{42}O$. Ce dernier s'est formé aux dépens du diœnanthylalcoolate de soude, réagissant sur l'alcool œnanthylique encore présent dans le mélange :

$$C^7H^{15}.OH + C^{14}H^{29}.NaO = C^{21}H^{44}O + NaOH.$$

Pour m'assurer que la réaction était bien générale, j'ai fait réagir l'alcool éthylique, puis l'alcool propylique sur le dérivé sodé de l'alcool œnanthylique, et j'ai pu constater la formation, dans le premier cas, de l'alcool nonylique normal et, dans le second cas, d'un alcool décylique.

Condensation de l'alcool éthylique avec l'alcool œnanthylique; synthèse de l'alcool nonylique normal. — Il résulte des recherches de M. de Forcrand ([1]) que les divers alcools primaires dégagent une quantité de chaleur à peu près constante en se combinant avec le sodium. Il est donc permis de penser qu'en faisant réagir ce métal sur le mélange des alcools éthylique et œnanthylique, on obtient un mélange des deux alcoolates. Si l'on chauffe un tel mélange en présence des alcools correspondants, la réac-

([1]) De Forcrand, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. II, p. 456.

tion habituelle s'effectuera et l'on pourra obtenir théoriquement quatre alcools différents; en réalité, on obtient surtout l'alcool nonylique normal $C^9H^{20}O$, qui résulte de la condensation de l'alcool éthylique avec l'œnanthylalcoolate de soude :

$$C^2H^6O + C^7H^{15}NaO = C^9H^{20}O + NaOH.$$

Remarquons que cette réaction permet de passer d'un alcool à son homologue supérieur, plus riche que lui de 2^{at} de carbone.

On la réalise en chauffant en tubes scellés, à 230°, un mélange obtenu en dissolvant $1^g,20$ de sodium dans 8^g d'alcool œnanthylique et 10^g d'alcool éthylique.

On opère exactement comme il a été dit pour la préparation de l'alcool dipropylique. Il se forme de l'*hydrogène*, de l'*éthylène*, des *acides acétique* et *œnanthylique*, et enfin des *alcools*, que la distillation fractionnée permet de séparer.

Les alcools mis en réaction restent inaltérés pour la plus grande partie : ils distillent avant 175°. On obtient ensuite, en partant de 200^g d'alcool œnanthylique et après quatre rectifications à la colonne Le Bel-Henninger, 4^g de liquide distillant entre 175° et 190°, puis 20^g entre 190° et 215°. A partir de cette température, le thermomètre monte très rapidement jusqu'à 240°, tandis que quelques gouttes seulement passent à la distillation; enfin, il reste 1^g de résidu, formé sans doute d'alcool diœnanthylique-β $C^{14}H^{30}O$.

La fraction 190°-215° est rectifiée de nouveau et l'on sépare enfin 8^g d'un alcool bouillant à 212°-214° (corr.), qui présente la composition de l'alcool nonylique $C^9H^{20}O$:

	I.	II.
Matière employée ...	0,2653	0,2465
Acide carbonique....	0,7277	0,6735
Eau...............	0,3295	0,3044

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^9H^{20}O$.
C.........	74,81	74,54	75,00
H.........	13,80	13,72	13,50

Cet alcool se solidifie à —20° et ne fond plus alors qu'à —10°; sa densité à 0° est 0,8391; or, l'alcool nonylique normal a pour densité, à 0°, 0,8415; solidifié, il fond à —5°, puis entre en ébullition à 213°,5 (corr.).

Afin de compléter l'identification, j'ai préparé l'acide correspondant à l'alcool, que j'avais obtenu en chauffant celui-ci à 230° avec de la potasse caustique; puis j'ai transformé l'acide en chlorure par le trichlorure de phosphore, enfin le chlorure en amide au moyen de l'ammoniaque. L'amide, purifié par cristallisation dans l'alcool, fondait à 90°-92°, alors que l'acide pélargonique provenant de l'alcool nonylique fournit un amide fondant à 92°-93°.

C'est donc bien l'alcool nonylique normal qui s'est formé dans la condensation des alcools éthylique et œnanthylique.

Il y a lieu de remarquer que l'élimination de l'eau produite dans cette condensation des deux alcools s'effectue de préférence aux dépens de la fonction alcoolique de l'alcool le plus riche en carbone.

Condensation de l'alcool œnanthylique avec l'alcool propylique; synthèse d'un alcool décylique, le méthyl-8-nonylol-9. — L'opération, conduite comme dans le cas précédent et effectuée sur 100g d'alcool œnanthylique et 250g d'alcool propylique, a fourni 18g d'un alcool bouillant à 221°-223° (corr.), répondant à la formule $C^{10}H^{22}O$:

	I.	II.
Matière employée ...	0,2750	0,2552
Acide carbonique....	0,7633	0,7003
Eau...............	0,3514	0,3215

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^{10}H^{22}O$.
C............	75,7	75,8	76,0
H............	14,2	14,0	13,9

Cet alcool a pris naissance dans la réaction

$$C^3H^7.OH + C^7H^{15}.NaO = C^{10}H^{22}O + NaOH.$$

En même temps que lui, il s'est fait à peu près autant d'alcool dipropylique $C^6H^{14}O$.

L'alcool décylique formé est un liquide incolore, huileux; sa densité est, à 0°, 0,8457 et, à 15°, 0,8333.

Son éther acétique, liquide incolore, huileux, à odeur faible de citron, bout à 238°-240°; il a pour densité, à 0°, 0,8812 et, à 15°, 0,8705.

Chauffé à 250° avec la potasse récemment fondue, l'alcool décylique se transforme en acide correspondant $C^{10}H^{20}O^2$:

	I.	II.
Matière employée...	0,2831	0,2792
Acide carbonique...	0,7218	0,7125
Eau................	0,2981	0,3012

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^{10}H^{20}O^2$.
C............	69,5	69,6	69,7
H............	11,7	11,8	11,6

Cet *acide décylique* est un liquide huileux, incolore, à odeur de suif, bouillant à 261°-265° (corr.). Son amide cristallise dans l'alcool en belles aiguilles prismatiques groupées en étoiles, fondant à 76°.

Constitution de l'acide décylique. — Pour établir la constitution de cet acide, je l'ai oxydé par le mélange chromique en agitant, d'abord à la température ordinaire,

un mélange de 15g de cet acide avec 63g de bichromate de potasse, 90g d'acide sulfurique et 750g d'eau. Après 10 jours d'agitation, l'huile surnageante est décantée et traitée par une solution de carbonate de soude qui, en dissolvant les acides, permet de séparer un liquide neutre insoluble. La solution alcaline est alors acidulée par l'acide sulfurique pour en séparer les acides, qui sont ajoutés au mélange chromique ayant déjà servi. On poursuit ensuite l'oxydation en faisant bouillir à reflux le mélange pendant 24 heures; on constate qu'il se dégage de l'*acide carbonique*. Enfin, on détruit l'acide chromique par l'hydrogène sulfuré et l'on distille.

La liqueur aqueuse distillée tient en dissolution les acides solubles formés dans l'oxydation; elle est surnagée par les acides insolubles, mélangés d'une petite quantité de composés neutres que l'on sépare comme il est dit plus haut et que l'on joint à ceux déjà séparés.

L'oxydation ainsi conduite en deux phases permet d'isoler 3g,50 de ces composés neutres, premiers produits de la destruction de l'acide décylique. On les agite avec le bisulfite de soude, auquel ils se combinent presque en totalité; on essore sur la porcelaine poreuse les cristaux formés, on les lave à l'éther et on les décompose en les distillant avec une dissolution de carbonate de soude. On peut isoler ainsi une acétone qui répond à la formule $C^9H^{18}O$.

	I.	II.
Matière employée	0,1991	0,2412
Acide carbonique	0,5519	0,6679
Eau	0,2279	0,2802

Soit en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $C^9H^{18}O$.
C	75,6	75,5	76,0
H	12,7	12,9	12,7

La semi-carbazone de cette acétone fond à 118°, ce qui l'identifie avec la *méthylheptylcétone* décrite par M. Thoms ([1]).

La séparation des divers acides produits dans l'oxydation de l'acide décylique a été faite suivant la méthode des saturations fractionnées déjà exposée à propos de l'alcool diœnanthylique; les résultats en sont réunis dans le Tableau suivant :

Fractions.	Poids de baryum pour 100g de sel.			
Acides insolubles.	A.	B.	C.	
1	31,65	»	Caprylate	32,38
2	32,80	»	Œnanthylate	34,68
3	34,50	»		
4	35,72	»	Caproate	37,33
Acides solubles.				
1	42,91	a. 36,75	Valérate	40,41
		b. 51,40	Butyrate	44,05
2	52,20	»	Acétate	53,73

Ces chiffres démontrent la présence des *acides acétique, œnanthylique* et *caprylique*. Comme, d'autre part, on a constaté la formation de l'*acide carbonique* et de la *méthylheptylcétone*, on peut attribuer à l'acide décylique obtenu la constitution suivante :

$$CH^3-(CH^2)^6-CH(CH^3)-CO^2H,$$

et à l'alcool correspondant la formule :

$$CH^3-(CH^2)^6-CH(CH^3)-CH^2OH;$$

c'est le *méthyl*-8-*nonylol*-9.

Remarquons que la condensation de l'alcool œnanthylique avec l'alcool éthylique, qui a donné naissance à cet alcool décylique, s'est faite par une élimination de 1^{mol}

([1]) THOMS, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, 1901, p. 3.

d'eau aux dépens de l'oxhydryle de l'alcool œnanthylique, c'est-à-dire aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool le plus riche en carbone, comme cela s'était déjà produit dans la synthèse de l'alcool nonylique.

CHAPITRE III.

I. — Influence de la structure et de la condensation des alcools sur la réaction qu'ils donnent avec leurs dérivés sodés.

Nous avons pu voir, dans le cours de ce travail, que les divers alcools ne réagissent pas tous également bien lorsqu'on les chauffe avec leurs dérivés sodés; nous pourrons avoir une idée de la facilité avec laquelle ils réagissent en comparant entre eux les rendements en alcools issus de leur condensation :

L'*alcool méthylique* chauffé avec son dérivé sodé ne donne lieu à aucune réaction.

			Pour 100 de son poids.		
L'*alcool*	*éthylique*	donne..	0,60	d'*alcool*	*butylique*.
»	*propylique*	» ..	13,5	»	*dipropylique*.
»	*butylique*	» ..	16	»	*dibutylique*.
»	*isoamylique*	» ..	13,5	»	*diamylique*.
»	*œnanthylique*	» ..	20	»	*diœnanthylique*.
»	*diœnanthylique*	» ..	33	»	*tétraœnanthylique*.

Le Tableau précédent montre que les alcools réagissent avec d'autant plus de facilité sur les alcoolates correspondants qu'ils sont plus élevés dans la série.

Dans tous les cas, l'alcool primitif échappe en grande partie à la condensation; il peut être récupéré et servir à une nouvelle opération. Aussi, à partir du troisième terme du Tableau, la réaction peut être avantageusement employée à la préparation des alcools primaires.

Quant à l'*alcool isobutylique*

$$CH^3 - CH(CH^3) - CH^2.OH$$

et à l'*alcool dipropylique*

$$CH^3 - (CH^2)^2 - CH(CH^3) - CH^2.OH,$$

ils ne réagissent pour ainsi dire pas sur leurs dérivés sodés. Ce fait est dû vraisemblablement à la structure particulière à ces deux alcools, dont le groupement fonctionnel est uni directement à 1^at de carbone secondaire.

II. — Constitution des alcools formés dans la condensation des alcools avec leurs dérivés sodés.

Nous avons établi expérimentalement la structure des alcools dipropylique, dibutylique, diamylique, diœnanthylique; si nous rapprochons les unes des autres les formules des réactions qui leur donnent naissance, à partir respectivement des alcools propylique, butylique, isoamylique, œnanthylique, nous voyons que, le plus habituellement, la soudure des deux molécules alcooliques s'est faite sur le deuxième atome de carbone à partir du groupement fonctionnel.

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH^2.OH + C^3H^7.OH}_{\text{Alcool propylique.}}$$

$$= \underbrace{CH^3 - CH(C^3H^7) - CH^2.OH}_{\text{Alcool dipropylique.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2.OH + C^4H^9.OH}_{\text{Alcool butylique.}}$$

$$= \underbrace{CH^3 - CH(C^4H^9) - CH^2 - CH^2.OH}_{\text{Alcool dibutylique.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CH^2.OH + C^5H^{11}.OH}_{\text{Alcool amylique.}}$$

$$= \underbrace{CH^3-CH(CH^3)(C^5H^{11})-CH^2-CH^2.OH}_{\text{Alcool diamylique.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{C^4H^9-CH^2-CH^2-CH^2.OH + C^7H^{15}.OH}_{\text{Alcool œnanthylique.}}$$

$$= \underbrace{C^4H^9-CH(C^7H^{15})-CH^2-CH^2.OH}_{\text{Alcool diœnanthylique.}} + H^2O.$$

D'autre part, nous avons vu que, dans la condensation de l'alcool œnanthylique avec les alcools éthylique et propylique, la soudure des deux molécules en réaction s'effectue aux dépens de l'oxhydryle de l'alcool le plus riche en carbone.

$$\underbrace{C^7H^{15}.OH}_{\text{Alcool œnanthylique.}} + \underbrace{CH^3-CH^2.OH}_{\text{Alcool éthylique.}}$$

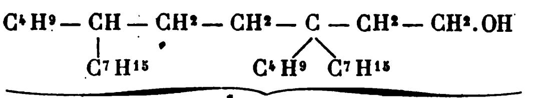
$$= \underbrace{C^7H^{15}-CH^2-CH^2.OH}_{\text{Alcool nonylique normal.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{C^7H^{15}.OH}_{\text{Alcool œnanthylique.}} + \underbrace{CH^3-CH^2-CH^2.OH}_{\text{Alcool propylique.}}$$

$$= \underbrace{CH^3-CH(C^7H^{15})-CH^2.OH}_{\text{Méthyl-8-nonylol-9.}} + H^2O.$$

Nous pouvons donc admettre, par analogie, que les alcools triœnanthylique et tétraœnanthylique possèdent vraisemblablement les structures suivantes :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^4H^9-\underset{\displaystyle C^7H^{15}}{\overset{|}{C}}(C^7H^{15})-CH^2-CH^2.OH. \end{matrix}}_{\substack{\text{Alcool triœnanthylique} \\ \text{ou heptyl-butyl-8-décanol-10.}}}$$



Alcool tétraœnanthylique
ou butyl-8-heptyl-butyl-11-tridécanol-13.

Dans un prochain Mémoire, nous étudierons la réaction sur les alcools secondaires et sur les alcools de la série aromatique.

ÉTUDE DE LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DE L'ANILINE, DE L'ORTHOTOLUIDINE, DE QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS AINSI QUE D'AUTRES SUBSTANCES DE LA CHIMIE ORGANIQUE;

PAR M. W. LOUGUININE.

Les expériences qui font le sujet de ce Mémoire sont destinées à compléter l'ensemble des recherches que j'ai entreprises sur les chaleurs latentes de vaporisation des diverses substances de la Chimie organique.

Elles embrassaient déjà les alcools gras et l'alcool benzylique, les acétones de la série grasse, l'aldéhyde benzoïque, quelques éthers d'acides bibasiques et quelques hydrocarbures.

Ces études ont été publiées dans mon deuxième Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIII).

Quelques-unes des données qui y étaient contenues ont dû être rectifiées dans une Note qui a paru.

Depuis, j'ai déterminé les chaleurs latentes de vaporisation de plusieurs nitriles, de la pyridine et de la pipéridine, du métacrésol et de l'acide acétique (*Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, 4e Partie, t. IX).

Dans le Mémoire actuel, j'ai étudié les chaleurs latentes de vaporisation de l'aniline et de l'orthotoluidine, ainsi que quelques-uns de leurs dérivés; j'ai poussé plus avant l'étude des chaleurs latentes de vaporisation des acides gras, en déterminant celles des acides dichloracétique et propionique; enfin, par la détermination de la chaleur latente de vaporisation du méthyléthylacétoxime, j'ai voulu étudier de plus près l'influence du groupe oxhydryle sur la polymérisation de la molécule liquide, et me rendre compte si c'est là un fait général, ou si cette influence dépend de la position que le groupe OH occupe dans la molécule.

Cette polymérisation s'est toujours retrouvée dans les cas où le groupe OH était en contact immédiat avec le carbone, comme c'est le cas pour les alcools et les acides gras; j'ai voulu me rendre compte s'il y avait polymérisation quand l'oxhydryle se trouvait lié, non au carbone, mais à l'azote; j'ai enfin déterminé la chaleur latente de vaporisation de l'anisol, qui peut être considéré comme un éther méthylique du phénol, et enfin celle de la nitrobenzine contenant le groupe NO^2.

L'ensemble de mes recherches, jointes à celles de Robert Schiff (*Annalen der Chem. und Pharm.*, vol. **234**), embrassent ainsi une grande partie des groupes de la Chimie organique, du moins des substances dont il est possible de déterminer la chaleur latente de vaporisation.

Les recherches actuelles, ainsi que celles contenues dans les Mémoires précédents, comprennent les déterminations des chaleurs spécifiques des substances étudiées entre des températures voisines de leur point d'ébullition et la température ambiante (à peu près 20°), exécutées à l'aide de mon étuve mobile décrite dans le *Journal de Physique*, tome X.

J'ai déjà indiqué dans un Mémoire précédent les avan-

tages que présentait l'emploi de cette étuve comparativement au bain de chlorure de zinc ou d'huile.

J'en ai parlé également dans mon Mémoire publié dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles* (4e période, t. XX, p. 5) et crois, par conséquent, inutile de revenir sur ce sujet.

J'ai également déterminé les variations des températures d'ébullition dépendantes des variations de pression pour les substances étudiées; la connaissance de cette variation est, comme on le sait, indispensable pour la connaissance exacte des chaleurs latentes de vaporisation.

Dans les derniers temps, j'ai pu obtenir, grâce à la grande obligeance des physiciens du Bureau international des Poids et Mesures, des séries de Tables de corrections complètes pour mes thermomètres de calorimétrie.

Elles contiennent :

(*a*) Les corrections totales (corrections de calibre et d'intervalle fondamental);

(*b*) Les corrections de pressions intérieures et extérieures;

(*c*) Les Tables de réduction des échelles des thermomètres à mercure à l'échelle des thermomètres à hydrogène.

Grâce à ces corrections, les nombres donnés dans ce Mémoire diffèrent légèrement de ceux exposés dans une Note que j'ai publiée dans les *Comptes rendus,* sur le même sujet.

Je crois que l'introduction de ces corrections donne aux nombres publiés dans ce Mémoire un grand degré de précision.

Il va sans dire que les substances étudiées ont été soigneusement purifiées et analysées.

A. — Détermination des chaleurs spécifiques des substances étudiées prises entre des températures voisines de leur point d'ébullition et les températures ambiantes.

1. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'ANILINE.

Analyse de la substance étudiée :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H	7,74	7,53
C	77,31	77,40

On a versé dans la chaudière un mélange de benzoate de méthyle et de cumène.

Il a été trouvé :

	Chaleur spécifique.
(*a*) entre 176°,20 et 20°,4	Cal 0,5486
(*b*) » 176,70 » 20,89	0,5493
(*c*) » 176,88 » 20,75	0,5475

Les intervalles de température entre lesquels les expériences ont été faites étant très voisins l'un de l'autre, nous pouvons prendre la moyenne des trois nombres et trouvons ainsi que la chaleur spécifique de l'aniline prise entre

$$167^{\circ},5 \text{ et } 20^{\circ},6 = 0^{\text{Cal}},5485.$$

L'expérience extrême n'en diffère que de 0,16 pour 100.

La substance a été chauffée à une température inférieure à la température d'ébullition d'à peu près 7 pour 100.

2. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'ORTHOTOLUIDINE.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H	8,74	8,41
C	78,77	78,50

On a versé dans la chaudière du benzoate de méthyle pur.

Première ampoule.

	Chaleur spécifique.		
(*a*) entre 195°,13 et 22°,84..	$0^{Cal},5190$	Moyenne..	$0^{Cal},5203$
(*b*) » 193°,63 » 21°,99..	$0^{Cal},5217$		

L'expérience en diffère de 0,25 pour 100.

Deuxième ampoule, contenant la même substance prise sur le même échantillon.

	Chaleur spécifique.		
(*a*) entre 195°,63 et 21°,68..	$0^{Cal},5251$	Moyenne..	$0^{Cal},5250$
(*b*) » 195°,99 » 22°,23..	$0^{Cal},5249$		

Elle se confond presque avec les expériences.

Nous nous arrêtons à trois de ces expériences, dont une de la première et deux de la seconde.

C'est-à-dire :

Cal		
0,5217	Moyenne..	$0^{Cal},5239$.
0,5251		
0,5249		

L'expérience extrême en diffère de 0,42 pour 100.

Dans ces expériences, la substance a été chauffée à une température supérieure à la température d'ébullition de 3 degrés.

3. — MÉTHYLANILINE.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	8,72	8,41
C..................	78,68	78,50

Dans la chaudière, mélange de benzoate de méthyle et de cumène.

Chaleur spécifique prise :

	Chaleur spécifique.	
(*a*) entre 190°,50 et 20°,24...	0Cal 0,5150	Moyenne.. 0^{Cal},5126
(*b*) » 190,76 » 20,05...	0,5142	
(*c*) » 190,84 » 20,58...	0,5108	
(*d*) » 196,50 » 20,998..	0,5107	
(*e*) » 190,72 » 21,04...	0,5124	

L'expérience extrême en diffère de 0,47 pour 100.

La substance a été chauffée à une température inférieure d'à peu près 2 degrés à la température d'ébullition.

4. — DIMÉTHYLANILINE.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100
H.................	9,18	9,09
C.................	79,31	79,34

On a versé dans la chaudière un mélange de benzoate de méthyle et de cumène.

Première série.

	Chaleur spécifique.	
(*a*) entre 186°,02 et 20°,95...	0,4820 Cal	Moyenne.. 0^{Cal},4825
(*b*) » 186,12 » 20,60...	0,4836	
(*c*) » 186,58 » 20,71...	0,4822	
(*d*) » 186,74 » 21,46...	0,4823	

Même échantillon de substance; nouvelle ampoule.

Seconde série.

	Chaleur spécifique.	
(*a*) entre 187°,80 et 21°,64..	0^{Cal},4807	Moyenne.. 0^{Cal},4819
(*b*) » 188°,33 » 21°,82..	0^{Cal},4831	

Diffère des expériences de 0,25 pour 100.

Les limites de température entre lesquelles les expériences de la seconde série ont été exécutées diffèrent légèrement de celle de la première, mais pas assez pour influencer d'une manière sensible sur les résultats, ce qui permet de prendre pour la chaleur spécifique de la substance la moyenne des moyennes de ces deux séries, c'est-à-dire 0,4822, très voisine de ces deux nombres.

La substance a été chauffée à une température inférieure d'à peu près 6 degrés à la température d'ébullition.

5. — Diméthyltoluidine (ortho-).

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	9,85	9,60
C..................	79,90	80,00

On a versé dans la chaudière un mélange de benzoate de méthyle et de cumène.

	Chaleur spécifique.	
(*a*) entre 184°,26 et 20°,70....	0^{Cal},4927	Moyenne.. 0^{Cal},4949
(*b*) » 184,22 » 21,78....	0,4959	
(*c*) » 185,00 » 21,92....	0,4960	

L'expérience extrême en diffère de 0,44 pour 100.

6. — Acide dichloracétique.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	1,64	1,55
C..................	18,71	18,60

On a versé dans la chaudière du benzoate de méthyle pur.

			Chaleur spécifique.	
(a)	entre 196°,12 et 21°,33....		0^{Cal},3495	Moyenne.. 0^{Cal},3498
(b)	» 195,99 » 21,70....		0,3509	
(c)	» 195,99 » 21,22....		0,3491	

L'expérience extrême en diffère de 0,31 pour 100.

La substance a été chauffée à une température supérieure de 2 degrés à la température d'ébullition.

7. — Acide propionique.

Analyse de la substance :

Préparée à partir du propionate d'éthyle,

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	8,22	8,18
C..................	48,47	48,65

On a versé dans la chaudière du xylène pur.

J'ai trouvé pour la chaleur spécifique de cette substance:

		Chaleur spécifique.	
(a)	entre 136°,42 et 20°,07....	0^{Cal},5591	Moyenne.. 0^{Cal},5596
(b)	» 135,80 » 20,83....	0,5582	
(c)	» 136,10 » 20,96....	0,5618	
(d)	» 137,42 » 20,48....	0,5608	

L'expérience extrême en diffère de 0,39 pour 100.

Dans ces expériences, la chaleur spécifique a été prise entre la température ambiante et une température inférieure à la température d'ébullition d'à peu près 4 degrés [d'après mes expériences, cette température $= 141°,05$ $(H = 760)$].

8. — MÉTHYLÉTHYLACÉTOXIME.

$CH^3C = N.OH — C^2H^5 = C^4H^9NO.$

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	10,57	10,34
C..................	55,01	55,17

Il a été versé dans la chaudière de l'anisol impur.

J'ai trouvé les valeurs suivantes pour la chaleur spécifique de cette substance :

		Chaleur spécifique.
		Cal
(*a*)	entre 151°,52 et 21°,82........................	0,6523
(*b*)	» 151,52 » 21,99........................	0,6495
(*c*)	» 151,52 » 21,78........................	0,6490
	La moyenne de ces expériences, exécutées entre des limites de température très voisines, est...	0,6503

L'expérience extrême en diffère de 0°,3.

La substance a été chauffée jusqu'à une température ne différant que de 0°,3 de la température d'ébullition de cet acétoxime [d'après mes expériences, cette température $= 151°,85$ $(H = 760)$].

9. — ANISOL.

L'analyse de la substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	7,22	7,41
C..................	77,69	77,78

On a versé dans la chaudière de l'anisol impur.

Deux expériences m'ont donné les valeurs suivantes :

		Chaleur spécifique.		
(*a*)	entre 151°,76 et 19°,90..	$0^{Cal},4812$	Moyenne..	$0^{Cal},4831$
(*b*)	» 151°,74 » 20°,15..	$0^{Cal},8450$		

Les expériences en diffèrent de 0,39 pour 100.

La substance a été chauffée jusqu'à une température inférieure de 2 degrés de la température d'ébullition.

10. — Butyronitrile.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	10,31	10,14
C..................	69,43	69,56

On a versé dans la chaudière du toluène.

J'ai obtenu pour la chaleur spécifique de cette substance :

		Chaleur spécifique.		
(*a*)	entre 113°,28 et 21°,22..	$0^{Cal},5474$	Moyenne..	$0^{Cal},5471$
(*b*)	» 113°,36 » 20°,97..	$0^{Cal},5469$		

dont elle ne diffère que de 0,04 pour 100.

D'après mes expériences, le point d'ébullition de ce nitrile = 117°,4 (H = 760). Par conséquent, lors des expériences, la substance a été chauffée à une température inférieure de 4 degrés à la température d'ébullition.

11. — Nitrobenzine.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	4,19	4,06
C..................	58,78	58,54

On a versé dans la chaudière du benzoate de méthyle pur.

J'ai obtenu pour la chaleur spécifique de cette substance :

		Chaleur spécifique.
		Cal
(*a*)	entre 199°,76 et 21°,61..........	0,3994
(*b*)	» 199,28 » 20,51..........	0,3948
(*c*)	» 199,50 » 20,07..........	0,3953
	Moy. prise entre 199°,5 et 20°,5 à peu près..................	0,3963

L'expérience extrême en diffère de 0,78 pour 100.

La moins grande précision de ces expériences s'explique par les températures élevées auxquelles elles ont été exécutées et par la faible valeur de la chaleur spécifique trouvée.

B. — Détermination des variations des températures d'ébullition des liquides étudiées avec la variation de pression.

La manière d'opérer que j'ai adoptée dans ces recherches a été indiquée dans mon deuxième Mémoire (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIII, p. 30, 39, 40).

Les thermomètres qui ont servi dans ces expériences ont été étudiés dans la Reichsanstalt de Charlottenburg de Berlin (Section technique); c'étaient les mêmes que j'ai employés dans l'étuve mobile lors des déterminations des chaleurs spécifiques. Les hauteurs barométriques correspondaient aux différentes températures d'ébullition ont été réduites à 0°.

1. — Aniline.

Même échantillon que celui qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression = 0,053.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm} : $T_{760} = 184,25$.

D'après Griffiths, le point d'ébullition de l'aniline à $760^{mm} = 18^{o},40$ et la variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression a été trouvée par lui égale à $0^{o},053$, donc identique à celle que j'ai obtenue.

2. — Toluidine (ortho-).

Même substance que celle qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

La variation de température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0^{o},054$; $T_{760} = 198^{o},12$.

Les observations ont été faites entre 720^{mm} et 760^{mm}.

Brühl a trouvé $T_{735,4} = 198^{o},45$; nombre légèrement supérieur à celui que j'ai donné.

3. — Méthylaniline.

Même substance que celle qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0^{o},052$; $T_{760} = 194^{o},36$.

Les observations ont été faites entre 720^{mm} et 760^{mm}.

Reinhardt et Städel donnent un nombre plus faible : $T_{754,0} = 192^{o},0$.

4. — Diméthylaniline.

Nouvel échantillon de substance.

L'analyse en a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	8,86	9,09
C..................	79,31	79,34

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0°,056$.

Température d'ébullition à 760^{mm} : $T_{760} = 192°,68$.

Les observations ont été faites entre 720^{mm} et 760^{mm}.

Brühl donne pour le point d'ébullition $192°,0$ sans indication de pression.

5. — Diméthyltoluidine (ortho-).

Substance ayant servi aux déterminations des chaleurs spécifiques.

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0°,056$; $T_{760} = 183°,90$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm}.

Thomsen donne pour le point d'ébullition $183°$, sans indication de pression.

6. — Acide dichloracétique.

Nouvel échantillon de substance dont l'analyse a donné :

	Trouvé. pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	1,72	1,55
C..................	18,89	18,60

La variation de la température d'ébullition pour [illegible] de pression $= 0°,049$; $T_{760} = 194°,42$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} [illegible]

Même étude sur un autre échantillon de [illegible]

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	[illegible]
H..................	1,78	[illegible]
C..................	18,85	[illegible]

La variation de température pour 1^{mm} de pression a été trouvée $= 0^\circ,0499$; $T_{760} = 194^\circ,38$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm}.

Comme on le voit, ces deux séries d'observations ont donné des résultats très rapprochés.

J'en prends la moyenne pour les déterminations que j'ai à faire.

Différence de température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0^\circ,0495$; $T_{760} = 194^\circ,40$.

Les observations ont été également faites entre 700^{mm} et 760^{mm}.

Walbach donne, sans indication de pression, un nombre beaucoup moindre : $191^\circ,0$.

7. — Acide propionique.

Échantillon qui a servi pour les déterminations des chaleurs spécifiques.

La variation de température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0^\circ,043$; $T_{760} = 141^\circ,05$.

Les observations ont été faites entre 720^{mm} et 760^{mm} de pression.

Krafts donne pour la température d'ébullition de l'acide propionique à $760^{mm} = 140^\circ,30$, nombre inférieur de $0^\circ,75$ à celui que j'ai trouvé.

J'ai indiqué le degré de pureté de la substance qui a servi à mes expériences et ma méthode d'opérer.

Kopp donne pour $T_{760} = 141^\circ,6$, et Pierre et Puchot $T_{760} = 141^\circ,5$, nombre légèrement supérieur à celui que j'ai trouvé.

8. — Méthyléthylacétoxime.

Même échantillon que celui qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0°,044$; $T_{760} = 181°,89$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm} de pression.

9. — Anisol.

Échantillon qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0°,051$; $T_{760} = 153°,53$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm} de pression.

Cahours donne pour la température d'ébullition, sans indication de pression, 152°,0.

10. — Butyronitrile.

Substance qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0°,049$; $T_{760} = 117°,40$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm}.

Dumas donne pour la température d'ébullition, sans indication de pression, 118°,5.

11. — Nitrobenzine.

Même substance que celle qui a servi pour la détermination des chaleurs spécifiques.

La variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de pression $= 0°,059$; $T_{760} = 210°,60$.

Les observations ont été faites entre 700^{mm} et 760^{mm}.

Bruhl donne un nombre assez voisin de celui que j'ai obtenu :

C. — Détermination des chaleurs latentes de vaporisation des substances étudiées.

J'ai déterminé les densités des vapeurs de toutes les substances dont l'étude est donnée dans ce Mémoire, en me servant de la méthode Dumas comme donnant des résultats plus précis que la méthode Meyer.

Cette détermination présente une double importance. Une densité de vapeur anormale (vapeur polymérisée) indique, comme l'ont démontré Berthelot et Ogier pour les acides acétique et formique, un travail correspondant à la dépolymérisation de la vapeur, et rendant compte d'anomalies observées. J'ai également trouvé des densités de vapeur anormales (vapeurs polymérisées) pour deux des substances que j'ai étudiées (les acides dichloracétique et propionique); mais je n'étais pas outillé de manière à pouvoir répéter pour ces substances les déterminations faites par mes prédécesseurs; je me contente de les indiquer.

En second lieu, il y a à observer qu'une substance dont la vapeur est polymérisée l'est, suivant toute probabilité, également à l'état liquide, car le rapprochement des molécules qui correspondent à la condensation de la vapeur est favorable à la polymérisation; le contraire n'est pas toujours vrai, car nous connaissons des substances dont la densité de vapeur est normale et la molécule liquide polymérisée (alcools de la série grasse). Néanmoins, la détermination de la densité de vapeur est toujours utile dans ce genre d'étude.

Je me suis servi dans ce Mémoire des mêmes désignations que dans mes Mémoires précédents.

J'indique par Q la chaleur dégagée dans le calorimètre; T la température d'ébullition du liquide à la pression

barométrique de l'expérience; cette température a été déterminée à l'aide des données sur la variation de la température d'ébullition correspondant à 1^{mm} de pression; t' la température à laquelle le liquide condensé dans le réfrigérant se met en équilibre de température avec l'eau du calorimètre; C chaleur spécifique du liquide entre T et t' déterminée à l'aide d'expériences dont les résultats ont été donnés plus haut.

1. — Aniline.

La substance soigneusement purifiée, distillée sans variation de température, a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	7,39	7,53
C....................	77,27	77,46

(*a*) $\begin{cases} Q = 192^{Cal},796; \ T = 183°,34; \ t' = 21°,813; \ C = 0^{Cal},5485; \\ (T - t')\,C = 161,53 \times 0,5485 = 88,599. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 104^{Cal},197$.

(*b*) $\begin{cases} Q = 193^{Cal},74; \ T = 183°,68; \ t' = 22°,381; \ C = 0^{Cal},5485; \\ (T - t')\,C = 161,30 \times 0,5485 = 88,47. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 105^{Cal},27$.

(*c*) $\begin{cases} Q = 191^{Cal},46; \ T = 183°,68; \ t' = 23°,281; \\ (T - t')\,C = 160,41 \times 0,5488 = 87,98. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 103^{Cal},48$.

Nous avons

	Cal	
(*a*).........	104,20	Moyenne.. $104^{Cal},32$.
(*b*).........	105,27	
(*c*).........	103,48	

L'expérience extrême en diffère de $0^{Cal},70$.

La formule de Trouton donne pour l'aniline :

$$\frac{104,32 \times 93}{273 + 184,24} = 21,22.$$

La densité de la vapeur de cette substance a été prise à une température supérieure de 30 degrés à sa température d'ébullition sur un échantillon qui a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	7,83	7,48
C..................	77,40	77,23

Poids moléculaire tiré de la moyenne de deux déterminations de densité = 95,24.

Théorie = 93,00.

La vapeur n'est par conséquent pas polymérisée.

2. — TOLUIDINE (ORTHO-).

Analyse de la substance qui a servi à ces expériences :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	8,53	8,41
C..................	78,34	78,50

(a) $\begin{cases} Q = 185^{Cal},18;\ T = 197°,75;\ t' = 24°,605;\ C = 0^{Cal},5203; \\ (T - t')C = 173,15 \times 0,5203 = 90,09. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 95^{Cal},09$.

(b) $\begin{cases} Q = 185^{Cal},37;\ T = 197°,70;\ t' = 26°,160;\ C = 0^{Cal},5203; \\ (T - t')C = 171,54 \times 0,5203 = 90,29. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 95^{Cal},08$.

La moyenne de ces deux expériences presque concordantes $= 95^{Cal},085$.

La formule de Trouton donne pour l'orthotoluidine

$$\frac{95,085 \times 107}{273 + 198,92} = 21,55.$$

La densité de la vapeur a été prise comme précédemment (méthode Dumas).

L'échantillon sur lequel j'ai opéré a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	8,62	8,41
C....................	78,55	78,50

Le poids de la molécule tirée de la moyenne de deux déterminations de densité = 111,8.

Théorie = 107,0.

La vapeur a par conséquent une densité à peu près normale.

3. — Méthylaniline.

L'analyse de la substance qui a servi à ces expériences a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	8,65	8,41
C....................	78,49	78,50

(*a*) $\begin{cases} Q = 180^{\text{Cal}},83; \quad T = 193^{\circ},80; \quad t' = 25^{\circ},614; \quad C = 0^{\text{Cal}},5126; \\ (T - t')C = 168,10 \times 0,5126 = 86,21. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation = $94^{\text{Cal}},63$.

(*b*) $\begin{cases} Q = 181^{\text{Cal}},73; \quad T = 193^{\circ},82; \quad t' = 25^{\circ},634; \quad C = 0^{\text{Cal}},5126; \\ (T - t')C = 168,19 \times 0,5126 = 86,21. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation = $95^{\text{Cal}},52$.

Moyenne des deux expériences = $95^{\text{Cal}},07$.

Donc elles diffèrent de 0,45 pour 100.

La formule de Trouton donne pour la méthylaniline

$$\frac{107 \times 95,07}{273 + 194,36} = 21,76.$$

La densité de la vapeur de cette substance a été déterminée à une température supérieure de 30 degrés à la température d'ébullition sur un échantillon de substance qui a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	8,59	8,41
C....................	78,19	78,50

Le poids moléculaire tiré de la moyenne de deux déterminations de densité de vapeur = 116,24.

La théorie exige 107.

La densité de la vapeur est par conséquent légèrement supérieure à la normale, et il se peut que la chaleur latente de vaporisation trouvée ait subi l'influence de ce facteur.

4. — Diméthylaniline.

La substance a été purifiée par des cristallisations répétées; son point d'ébullition était fixe.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	8,89	9,09
C....................	79,31	79,34

$$(a)\quad \begin{cases} Q = 160^{Cal},601;\quad T = 191^{\circ},75;\quad t' = 25^{\circ},696;\quad C = 0^{Cal},4822; \\ (T - t')C = 166,054 \times 0,4822 = 80,07. \end{cases}$$

Chaleur latente de vaporisation $= 80^{Cal},53$.

$$(b)\quad \begin{cases} Q = 160^{Cal},650;\quad T = 191^{\circ},75;\quad t' = 25^{\circ},672;\quad C = 0^{Cal},4822; \\ (T - t')C = 166,08 \times 0,4822 = 80,08. \end{cases}$$

Chaleur latente de vaporisation $= 80^{\text{Cal}},57$.

(c) $\begin{cases} Q = 160^{\text{Cal}},76; \quad T = 191^{\circ},74; \quad t' = 26^{\circ},22; \quad C = 0^{\text{Cal}},4822; \\ (T - t')C = 165,52 \times 0,4822 = 79,81. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 80^{\text{Cal}},97$.

Nous avons

	Cal		
(*a*)..........	80,53	Moyenne ..	$80^{\text{Cal}},69$.
(*b*)..........	80,57		
(*c*)..........	80,97		

dont l'expérience extrême diffère de 0,35 pour 100.

La formule de Trouton donne pour la diméthylaniline

$$\frac{121 \times 80,69}{273 + 192,68} = 20,96.$$

La densité de la vapeur a été prise à 30° au-dessus de la température d'ébullition sur un échantillon qui a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H.....................	29,09	29,27
C.....................	79,34	79,45

Le poids moléculaire calculé en partant de la moyenne de deux déterminations de densité de vapeur $= 128,9$.

La théorie donne 121.

La densité de la vapeur est par conséquent presque normale.

5. — Diméthylorthotoluidine.

L'analyse de la substance qui a servi à ces recherches donne :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H.....................	9,85	9,60
C.....................	79,90	80,00

(a) $\begin{cases} Q = 148^{Cal},43; \quad T = 183°,47; \quad t' = 26°,282; \quad C = 0^{Cal},4949; \\ (T - t')C = 157,19 = 0,4949 = 77,74. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 70^{Cal},69$.

(b) $\begin{cases} Q = 147^{Cal},68; \quad T = 183°,47; \quad t' = 26°,225; \quad C = 0^{Cal},4949; \\ (T - t')C = 157,75 \times 0,4949 = 77,82. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 69^{Cal},86$.

Nous trouvons pour la chaleur latente de vaporisation de la diméthylorthotoluidine.

(a).........	$70^{Cal},69$	Moyenne.. $70^{Cal},25$
(b).........	$69^{Cal},86$	

Les expériences diffèrent de cette moyenne de 0,60 pour 100.

La formule de Trouton donne pour cette substance

$$\frac{135 \times 70,27}{273 + 183,90} = 20,76.$$

J'ai déterminé la densité de la vapeur de la diméthylorthotoluidine sur un échantillon qui à l'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	9,60	9,64
C....................	80,00	80,02

Le poids moléculaire calculé d'après la moyenne de ces deux déterminations de densité de vapeur = 111,77.

Théorie = 107.

La densité de la vapeur peut par conséquent être regardée comme presque normale.

6. — Acide dichloracétique.

La substance qui a servi pour ces recherches a été purifiée par de nombreuses distillations fractionnées.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	1,64	1,58
C....................	18,71	18,60

(*a*) $\begin{cases} Q = 138^{Cal},88;\ T = 194^{\circ},63;\ t' = 25^{\circ},11;\ C = 0^{Cal},3498; \\ (T - t')C = 169,52 \times 0,3498 = 59,30. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 79^{Cal},58$.

(*b*) $\begin{cases} Q = 138^{Cal},47;\ T = 194^{\circ},63;\ t' = 24^{\circ},66;\ C = 0^{Cal},3498; \\ (T - t')C = 169,97 \times 0,3498 = 59,45. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 79^{Cal},02$.

(*c*) $\begin{cases} Q = 138^{Cal},12;\ T = 194^{\circ},64;\ t' = 25^{\circ},37;\ C = 0^{Cal},3498; \\ (T - t')C = 169,27 \times 0,3498 = 59,21. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 78^{Cal},91$.

(*d*) $\begin{cases} Q = 138^{Cal},197;\ T = 194^{\circ},62;\ t' = 25^{\circ},29;\ C = 0^{Cal},3498; \\ (T - t')C = 169,53 \times 0,3498 = 59,30. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 78^{Cal},897$.

Nous avons

	Cal	
(*a*)...........	79,58	Moyenne.. $79^{Cal},10$.
(*b*)...........	79,02	
(*c*)...........	78,91	
(*d*)...........	78,90	

L'expérience extrême en diffère de 0,61 pour 100.

D'après la formule de Trouton, nous avons pour l'acide dichloracétique

$$\frac{128 \times 79,1}{273 + 194,40} = 21,66.$$

La faible valeur que cette formule donne pour l'acide dichloracétique, substance contenant le groupe (OH), m'a

fait supposer que la vapeur formée lors de l'ébullition avait une densité anormale, comme cela avait déjà été constaté par MM. Berthelot et Ogier pour les acides acétique et formique.

Pour m'en assurer, j'ai déterminé la densité de la vapeur de l'acide dichloracétique en me servant du même échantillon que celui qui avait été employé pour la détermination des chaleurs latentes de vaporisation. J'ai eu également recours, pour ces déterminations, à la méthode Dumas.

Poids moléculaire correspondant à la moyenne de deux déterminations de densité de vapeur = 138,34.

Densité théorique = 4,4291, correspondant au poids moléculaire de 128,22.

Comme on le voit, vers 208°, c'est-à-dire à une température supérieure de 14° à la température d'ébullition de l'acide, la vapeur est encore polymérisée, quoique pas d'une manière très accentuée.

Il est possible que cela soit la cause de la valeur trop faible trouvée pour la chaleur latente de vaporisation de cet acide, et par conséquent de l'anomalie présentée par le nombre tiré de la formule de Trouton. Néanmoins, le fait dans ce cas ne se présente pas d'une manière aussi évidente pour les acides acétique et formique. Peut-être que l'introduction de 2^{at} de Cl dans la molécule de l'acide acétique est la cause de la faible valeur trouvée dans ce cas pour la chaleur latente de vaporisation.

7. — Acide propionique.

Préparé par saponification de l'éther éthylique de cet acide. L'éther employé avait un point d'ébullition absolument fixe. L'acide propionique est beaucoup moins hygroscopique que l'acide acétique; son point d'ébullition était à peu près stable.

L'analyse de l'échantillon qui a servi aux déterminations de la chaleur latente de vaporisation a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	8,25	8,18
C....................	48,87	48,65

(*a*) $\begin{cases} Q = 156^{Cal},61; \quad T = 140°,30; \quad t' = 25°,17; \quad C = 0^{Cal},5596; \\ (T - t')C = 115,13 \times 0,5596 = 64,66. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 91^{Cal},95$.

(*b*) $\begin{cases} Q = 156^{Cal},13; \quad T = 140°,77; \quad t' = 24°,725; \quad C = 0^{Cal},5596; \\ (T - t')C = 116,05 \times 0,5596 = 64,94. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 91^{Cal},19$.

(*c*) $\begin{cases} Q = 156^{Cal},39; \quad T = 140°,61; \quad t' = 24°,22; \quad C = 0^{Cal},5596; \\ (T - t')C = 116,39 \times 0,5596 = 65,13. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 91^{Cal},26$.

(*d*) $\begin{cases} Q = 156^{Cal},78; \quad T = 140°,59; \quad t' = 23°,68; \quad C = 0^{Cal},5596; \\ (T - t')C = 116,91 \times 0,5596 = 65,42. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 91^{Cal},36$.

Nous avons ainsi obtenu pour les chaleurs latentes de vaporisation de l'acide propionique les valeurs suivantes :

	Cal	
(*a*)...........	91,95	Moyenne.. $91^{Cal},44$
(*b*)...........	91,19	
(*c*)...........	91,26	
(*d*)...........	91,36	

L'expérience extrême en diffère de 0,56 pour 100.

La formule Trouton donne pour cet acide

$$\frac{74 \times 91,44}{273 + 141,05} = 16,34.$$

Pour cet acide également, la valeur tirée de la formule

Trouton a été trouvée trop faible comparativement à ce qu'on devait attendre, vu la composition de cette substance et son analogie avec les acides formique et acétique; on pouvait supposer que la densité de la vapeur de l'acide propionique, de même que celle de l'acide formique et acétique, était anormale, correspondant à un état de polymérisation assez prononcé. Pour m'en assurer, j'ai déterminé la densité de cette vapeur.

L'analyse de l'échantillon qui a servi à ces déterminations a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	8,13	8,10
C..................	48,35	48,65

Les déterminations ont été faites à une température supérieure de 20 degrés à la température d'ébullition.

Poids moléculaire tiré de la moyenne de deux densités de vapeur = 96,19.

Théorie : 74.

La vapeur est par conséquent notablement polymérisée. Cette densité anormale est certainement la cause de la faible valeur trouvée pour la chaleur latente de vaporisation de cet acide, de même que c'est le cas pour les acides acétique et formique. Je me contente d'indiquer ce fait, n'ayant pas été à même d'en préciser la valeur numérique.

8. — MÉTHYLÉTHYLACÉTOXIME.

$$CH^3 - C = N - OH = C^4H^3NO$$
$$\quad\quad\quad | $$
$$C^2H^5.$$

Analyse de la substance qui a servi à ces déterminations :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	10,57	10,34
C....................	55,01	55,17

a) $\begin{cases} Q = 196^{Cal},27; \quad T = 150°,63; \quad t' = 26°,05; \quad C = 0^{Cal},6503; \\ (T - t')C = 124,56 \times 0,6503 = 81,01. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 115^{Cal},26$.

(b) $\begin{cases} Q = 197^{Cal},45; \quad T = 150°,67; \quad t' = 25°,13; \quad C = 0^{Cal},6503; \\ (T - t')C = 125,54 \times 0,6503 = 81,64. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 115^{Cal},81$.

(c) $\begin{cases} Q = 197^{Cal},69; \quad T = 151°,07; \quad t' = 25°,540; \quad C = 0^{Cal},6503; \\ (T - t')C = 125,53 \times 0,6503 = 81,63. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 116^{Cal},0$.

Nous avons, pour la chaleur latente de vaporisation du méthyléthylacétoxime, les valeurs suivantes :

	Cal	
(a)..........	115,26	Moyenne.. $115^{Cal},69$
(b)..........	115,81	
(c)..........	116,00	

L'expérience extrême en diffère de 0,27 pour 100.

La formule Trouton donne pour cette substance :

$$\frac{87 \times 115,69}{273 + 151,85} = 23,69.$$

La molécule est par conséquent légèrement polymérisée. J'ai tenu également à me rendre compte si la vapeur de cet acétoxime avait une densité normale, ou bien si elle était polymérisée. L'échantillon sur lequel j'ai opéré avait la composition suivante :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	10,48	10,34
C....................	55,28	55,17

La densité de la vapeur a été prise à 17° au-dessus de la température d'ébullition de la substance.

Le poids moléculaire tiré de la moyenne de deux déterminations de densité de vapeur a été trouvé = 90,73.

Le poids moléculaire théorique était = 87.

La vapeur n'est par conséquent presque pas polymérisée, et la valeur relativement faible donnée pour cette substance par la formule Trouton peut être attribuée à la position du groupe OH, différent de celle qu'il occupe dans les alcools et les acides.

La molécule liquide du méthyléthylacétoxime est néanmoins polymérisée, quoique l'oxhydrile, dans cette substance, se trouve rattachée à l'azote.

On peut, je crois, conclure de cet exemple que l'effet polymérisant de l'oxhydrile se produit toujours, mais est plus ou moins accentué, suivant la position que ce groupe occupe dans la molécule.

9. — Anisol.

Analyse de la substance qui a servi à ces déterminations :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	7,22	7,41
C..................	77,69	77,78

(a) $\begin{cases} Q = 143^{Cal},19; \quad T = 153^{\circ},38; \quad t' = 24^{\circ},88; \quad C = 0^{Cal},4806; \\ (T - t')C = 128,50 \times 0,4806 = 61,76. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 81^{Cal},43$.

(b) $\begin{cases} Q = 143^{Cal},65; \quad T = 153^{\circ},38; \quad t' = 24^{\circ},93; \quad C = 0^{Cal},4806; \\ (T - t')C = 129,44 \times 0,4806 = 62,21. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 81^{Cal},44$.

(*c*) $\begin{cases} Q = 142^{Cal},99; \quad T = 153^{\circ},29; \quad t' = 24^{\circ},95; \quad C = 0^{Cal},4806; \\ (T - t')C = 128,34 \times 0,4806 = 61,68. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 81^{Cal},31$.

Nous avons pour la chaleur latente de vaporisation de l'anisol :

	Cal		
(*a*)............	81,43	Moyenne..	$81^{Cal},39$
(*b*)............	81,44		
(*c*)............	81,31		

L'expérience extrême n'en diffère que de $\frac{1}{10}$ pour 100.

La formule Trouton donne pour cette substance :

$$\frac{81,39 \times 108}{273 + 153,53} = 20,61.$$

La densité de la vapeur de cette substance a été déterminée sur un échantillon qui a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H..................	7,41	7,61
C..................	77,78	77,86

Le poids moléculaire trouvé en partant de la moyenne de deux déterminations de densité de vapeur $= 110,27$.

Le poids théorique $= 108,0$.

La vapeur a par conséquent une densité à peu près normale.

10. — Butyronitrile.

J'ai tenu à compléter l'étude de la série des nitriles dont j'ai déterminé les chaleurs latentes de vaporisation (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, 4[e] Partie, t. IX, 1900) par celle du butyronitrile.

Mon but était de contrôler les résultats que j'avais

obtenus et d'après lesquels les molécules liquides de ces substances étaient non polymérisées.

Analyse de la substance qui a servi aux déterminations des chaleurs latentes de vaporisation :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	10,11	10,14
C....................	69,50	69,56

(*a*) $\left\{ \begin{array}{l} Q = 164^{Cal},58;\quad T = 116^{\circ},81;\quad t' = 25^{\circ},02;\quad C = 0^{Cal},5471; \\ (T - t')C = 91,79 \times 0,5471 = 50,22. \end{array} \right.$

Chaleur latente de vaporisation $= 114^{Cal},36$.

(*b*) $\left\{ \begin{array}{l} Q = 165^{Cal},68;\quad T = 116^{\circ},81;\quad t' = 24^{\circ},934;\quad C = 0^{Cal},5471; \\ (T - t')C = 91,88 \times 0,5471 = 50,27. \end{array} \right.$

Chaleur latente de vaporisation $= 115^{Cal},41$.

Nous avons pour cette substance :

(*a*)......... $114^{Cal},36$
(*b*)......... $115^{Cal},41$ } Moyenne.. $114^{Cal},88$

L'expérience extrême en diffère de 0,45 pour 100.

Le manque de substance ne m'a pas permis de faire un plus grand nombre de déterminations.

La formule Trouton donne pour le butyronitrile :

$$\frac{114,88 \times 69}{273 + 117,40} = 20,30.$$

La densité de la vapeur du butyronitrile a été également déterminée.

L'analyse de l'échantillon qui a servi pour ces déter-

minations a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H	10,47	10,14
C	69,40	69,56

Le poids moléculaire obtenu en partant de la moyenne de deux déterminations de densité de vapeur = 73,06.

Théorie : 69,0.

La vapeur a par conséquent une densité à peu près normale.

11. — NITROBENZINE.

Purifiée par plusieurs cristallisations.

L'analyse de la substance qui a servi pour la détermination de la chaleur latente de vaporisation a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H	4,23	4,06
C	58,46	58,54

(a) $\begin{cases} Q = 151^{Cal},46; \quad T = 210^\circ,37; \quad t' = 26^\circ,07; \quad C = 0^{Cal},3963; \\ (T - t')\, C = 184,30 \times 0,3963 = 73,04. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 78^{Cal},42$.

(b) $\begin{cases} Q = 151^{Cal},83; \quad T = 210^\circ,37; \quad t' = 25^\circ,42; \quad C = 0^{Cal},3963; \\ (T - t')\, C = 184,95 \times 0,3963 = 73,29. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 78^{Cal},54$.

(c) $\begin{cases} Q = 154^{Cal},18; \quad T = 210^\circ,37; \quad t' = 24^\circ,17; \quad C = 0^{Cal},3963; \\ (T - t')\, C = 186,20 \times 0,3963 = 73,79. \end{cases}$

Chaleur latente de vaporisation $= 80^{Cal},39$.

Nous avons pour la chaleur latente de vaporisation de

la nitrobenzine :

	Cal	
(*a*)............	78,42	Moyenne.. $79^{Cal},15$
(*b*)............	78,54	
(*c*)............	80,39	

L'expérience extrême en diffère de 1,57 pour 100.

La précision moins grande de ces expériences provient certainement de la haute température d'ébullition de cette substance et de la grande importance des corrections qu'il a fallu par conséquent introduire dans les calculs.

La formule Trouton donne, pour la nitrobenzine,

$$\frac{123 \times 81,40}{273 + 210,60} = 20,70.$$

Pour nous assurer s'il n'y avait pas dans ce cas polymérisation de la vapeur, j'en ai déterminé la densité.

L'analyse de l'échantillon qui a servi à ces déterminations a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
H....................	4,06	4,30
C....................	58,54	58,45

Les déterminations ont été faites à 22° au-dessus de la température d'ébullition.

Le poids moléculaire calculé à l'aide de la moyenne de ces densités = 127,15.

Théorie : 123,00.

Par conséquent, la vapeur a une densité très voisine de la normale. Nous pouvons tirer de nos recherches la constatation suivante :

1° Les cinq substances appartenant au groupe de l'aniline, c'est-à-dire l'aniline, la mono- et la diméthylaniline, l'orthotoluidine et la diméthylorthotoluidine ne sont pas polymérisées à l'état liquide.

2° Nous nous sommes assuré que les vapeurs des acides dichloracétique et propionique sont considérablement polymérisées, ce qui est vraisemblablement la raison des faibles valeurs trouvées pour la chaleur latente de vaporisation et celles tirées de la formule de Trouton.

3° Un fait assez intéressant obtenu dans ces recherches c'est l'effet que produit la présence de l'oxhydrile dans le méthyléthylacétoxime, dans lequel il est relié, non au carbone, comme dans les alcools et les acides gras, mais à l'azote. Malgré cette différence dans la position de l'oxhydrile, nous avons trouvé que la molécule liquide de cette substance est polymérisée; néanmoins elle ne l'est pas autant que dans les alcools et les acides.

4° Il nous a également paru intéressant de préciser l'influence que pouvait avoir le groupe NO^2 sur la polymérisation de la molécule liquide. L'étude de la chaleur latente de vaporisation de la nitrobenzine nous a démontré qu'à ce point de vue il n'y avait aucune analogie entre le groupe NO^2 et le groupe oxhydrile.

5° L'étude de l'anisol et du butyronitrile, qui ne contiennent pas le groupe OH, nous ont démontré que les molécules liquides de ces substances ne sont pas polymérisées et que ce dernier ne fait pas exception dans toute la série des nitriles que nous avons étudiés.

J'ai commencé la série de mes expériences sur les chaleurs latentes de vaporisation par une étude détaillée des conditions qui en garantissent l'exactitude. Un Mémoire de Kahlenberg, publié dans l'*American Journal of physical Chemistry* (vol. V, avril et mai 1901) m'oblige à revenir sur ce sujet, que je regarde comme extrêmement important, et je me vois obligé de faire quelques remarques sur le travail du savant américain.

Kahlenberg commence son Mémoire par une critique

de la méthode de détermination des chaleurs latentes de vaporisation employée par Berthelot et indique comme défaut principal la surchauffe possible de la vapeur pénétrant dans le réfrigérant en traversant le col de l'appareil chauffé par le brûleur annulaire.

Des expériences de contrôle lui ont démontré le peu de précision de cette méthode. Pour obvier à cette cause d'erreur, il a remplacé le brûleur annulaire par une spirale de platine traversée par un courant galvanique et plongée dans le liquide. Ce courant sert à le chauffer et à le transformer en vapeur. Le récipient dans lequel la spirale est disposée a la forme d'une forte éprouvette dont la longueur $= 17^{cm},0$ et le diamètre $= 3^{cm},5$; elle est fermée à sa partie supérieure par un bouchon en caoutchouc. Dans l'axe de cette éprouvette est disposé un tube qui la traverse et se relie au réfrigérant. La partie supérieure de ce tube est soudée à la paroi extérieure de l'éprouvette et porte, non loin de sa fermeture, de larges ouvertures.

La partie inférieure de l'espace annulaire entre l'éprouvette et le tube intérieur contient le liquide étudié, dans lequel plonge la spirale qui l'échauffe. La vapeur ainsi formée monte jusqu'à la partie supérieure du tube central, y pénètre par les ouvertures latérales et descend jusqu'au réfrigérant, protégé contre le refroidissement par la vapeur qui remplit l'éprouvette. Le réfrigérant qui plonge dans le calorimètre est en verre, pareil à celui de l'appareil Berthelot. L'éprouvette est disposée verticalement audessus du milieu du calorimètre et du réfrigérant qui y est placé.

Deux pesées du réfrigérant ainsi que de l'éprouvette, exécutées avant et après l'expérience, permettent de déterminer la quantité de substance évaporée durant l'expérience; le gain de poids de l'un et la perte de poids de

l'autre sont généralement égaux, à quelques centigrammes près.

Voilà très sommairement la description de l'appareil établi par Kahlenberg, appareil qui certainement présente certains avantages. Ce n'est, du reste, pas sur lui précisément que portent les remarques que j'ai à faire. Elles se rapportent surtout à quelques lignes de la page 225 du Mémoire de Kahlenberg dans lesquelles il dit avoir calculé la correction pour la perte ou le gain de chaleur du calorimètre durant l'expérience à l'aide de la méthode Regnault-Pfaundler.

L'auteur ne prend pas garde à ce que la première condition à laquelle une expérience calorimétrique (méthode des mélanges) doit satisfaire pour que cette correction puisse lui être appliquée est la constance des conditions dans lesquelles le système (le calorimètre) doit être maintenu durant l'expérience. Or, en est-il ainsi pour les conditions dans lesquelles Kahlenberg et ses deux prédécesseurs immédiats (Berthelot et Robert Schiff) se sont placés dans leurs expériences. En analysant ce qui s'y passe nous devons reconnaître que ce n'est pas du tout le cas.

Dans toutes ces expériences nous devons reconnaître l'existence de trois périodes différentes; en effet, nous voyons :

a. Que le calorimètre est d'abord graduellement échauffé [par la conductibilité et le rayonnement des pièces (éprouvette dans l'appareil Kahlenberg) dans lesquelles se trouve le liquide]. Cet échauffement augmente depuis le commencement de l'expérience, jusqu'au moment où la vapeur commence à pénétrer dans le réfrigérant durant cette première période; par conséquent, le calorimètre se trouve placé dans des conditions qui sont va-

riables, l'échauffement qu'il éprouve augmentant constamment.

b. Cette période initiale est suivie par une période d'échauffement régulier et uniforme qui se continue pendant que la vapeur formée pénètre dans le réfrigérant. Durant cette période le calorimètre reçoit la chaleur provenant de la condensation de la vapeur dans le réfrigérant et de son refroidissement, ainsi que des quantités de chaleur provenant des rayonnements et de la conductibilité des pièces contenant le liquide et la vapeur.

Durant cette période ces dernières quantités de chaleur restent constantes.

c. La température du calorimètre ayant monté du nombre de degrés voulus, on arrête l'échauffement du liquide, en éteignant le brûleur, en en interrompant le courant; il se produit un arrêt dans la formation de la vapeur et la troisième période commence.

D'abord l'eau du calorimètre continue à s'échauffer par l'effet du liquide condensé dans le réfrigérant et se mettant en équilibre de température avec elle. A cet effet, qui rentre naturellement dans la quantité de chaleur à mesurer dans l'expérience, il faut joindre la quantité de chaleur provenant du rayonnement et de la conductibilité des pièces dans lesquelles la vapeur avait été formée; ces qualités de chaleur vont en diminuant à mesure que ces pièces se refroidissent. Dans cette période, comme dans la première, le calorimètre se trouve placé dans des conditions qui varient d'instant en instant.

Comme on le voit, la formule Regnault-Pfaundler ne peut être appliquée à cette série de phénomènes et la correction totale pour les quantités de chaleur reçues ou perdues par le calorimètre durant l'expérience restent indéterminées. Elles ne peuvent même pas être évaluées

approximativement et se composent des quantités de chaleur gagnées dans les périodes *a* et *b*, et cela d'une manière variable durant la période *a*; puis gagnées d'abord et perdues ensuite dans la dernière période *c*. Pour pouvoir calculer cette correction d'une manière précise, il faut changer complètement les conditions de l'expérience et les rendre constantes pendant tout le temps qu'elle dure; ce n'est qu'ainsi qu'on peut éliminer l'effet des causes perturbatrices et déterminer exactement l'effet thermique étudié.

Pour y arriver il faut remonter à Regnault, ce grand maître en calorimétrie, et revenir, dans le cas actuel (détermination des chaleurs latentes de vaporisation), aux principes qui l'ont guidé dans ses expériences classiques, sur lesquelles les miennes n'ont été que calquées.

Je renvoie, pour la description de mon appareil et de la méthode dont je me suis servi, à mon premier Mémoire *Sur les chaleurs latentes de vaporisation des liquides* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7[e] série, t. VII; 1896).

Mon seul mérite, si mérite il y a, a été d'établir mon appareil et ma méthode d'expérimentation de manière à me permettre d'opérer avee des quantités de substances relativement faibles, 75^g et au plus 100^g; tandis que Regnault trouvait impossible d'obtenir des résultats précis, à moins de disposer d'au moins 1^l de liquide, ce qui naturellement a considérablement restreint le nombre de substances qu'il a pu étudier.

Dans la méthode dont je me suis servi, j'ai imité Regnault en maintenant des conditions thermiques identiques durant toute l'expérience, c'est-à-dire la période initiale principale et finale; la seule différence dans la disposition de l'appareil, durant les différentes périodes de l'expérience, consistait dans la direction que je donnais

à la vapeur. Durant la période initiale et finale, elle était évacuée hors de l'appareil et condensée dans un réfrigérant disposé à côté de l'enceinte préservatrice qui entourait le calorimètre et sur lequel, durant ces périodes, elle ne pouvait agir directement.

Le calorimètre recevait de la chaleur durant ces périodes exclusivement par le rayonnement et la conductibilité des pièces dans lesquelles elle était produite et qu'elle traversait.

La période initiale commençait, dans ma manière d'opérer, non seulement quand le liquide était en ébullition, mais encore quelques minutes plus tard, quand la cornue verticale de l'appareil avait atteint une température stable.

C'est ainsi que l'effet que le rayonnement et la conductibilité de ces pièces pouvaient produire sur le calorimètre, restait le même durant les trois périodes de l'expérience. Dans ces conditions, le calcul de l'effet thermique produit dans le calorimètre était possible; il consistait dans la chaleur dégagée lors de la condensation de la vapeur et le refroidissement du liquide formé, jusqu'à équilibre de température avec l'eau du calorimètre.

Dans ces conditions, on pouvait calculer la correction (il y a généralement échauffement du liquide calorimétrique) provenant de l'échauffement et de la conductibilité.

En procédant comme Kahlenberg et ses prédécesseurs l'ont fait, il est, comme je crois l'avoir démontré, impossible de se servir de la correction Regnault-Pfaundler et, en général, de déterminer avec précision cette correction. Pour les substances dont le point d'ébullition est peu élevé, cette correction peut être relativement faible, mais il n'en est plus de même quand cette température

est élevée, car, dans ce cas, sa valeur devient importante.

J'ai trouvé, par exemple, dans mes expériences sur la chaleur latente de vaporisation de l'acide dichloracétique (point d'ébullition $= 194^\circ,4$; $H = 760^{mm}$), des corrections représentant 5,4 pour 100 et même 5,8 pour 100 de l'élévation totale du thermomètre.

Dans les expériences sur la nitrobenzine (point d'ébullition $= 200^\circ,6$; $H = 760^{mm}$), la valeur de la correction égale 6 pour 100 de l'élévation du thermomètre.

Dans ces conditions, il est évident qu'il est impossible d'en négliger leur calcul exact. La grandeur des corrections dépend surtout du temps, assez prolongé, nécessaire pour que le liquide condensé dans le réfrigérant se mette en équilibre de température avec l'eau du calorimètre, et cela, malgré l'emploi d'un réfrigérant en platine.

Ce temps doit être encore plus long si, comme Berthelot et Kahlenberg, on se sert d'un réfrigérant en verre.

Comme remarque moins importante, je dois citer, en parlant des expériences de Kahlenberg, le fait que les recherches du genre de celles qu'il a exécutées nécessitent la connaissance de la variation de la température d'ébullition des liquides avec la pression barométrique.

Ce n'est qu'ainsi que la température exacte de la vapeur, au moment des expériences, peut être connue; cette donnée n'est pas indiquée dans la description des expériences de Kahlenberg.

Je remarquerai, enfin, que la méthode de détermination des chaleurs spécifiques employées par Berthelot et Kaklenberg présente une cause d'incertitude assez grave, cause dont j'ai parlé dans le commencement de ce Mémoire: celle se rapportant à la colonne émergeant du thermomètre plongeant dans la fiole en platine contenant le liquide étudié; cette cause d'erreur est assez importante

pour les substances dont le point d'ébullition est élevé.

Sauf ces critiques, dont une de principe et l'autre de détail, je crois que l'appareil Kahlenberg présente certainement des avantages. Il me paraît, par exemple, que l'échauffement du liquide, par un courant galvanique, est préférable à l'emploi d'un brûleur à gaz comme présentant plus de régularité. Il me paraît, du reste, qu'il ne serait pas difficile de remédier au défaut principal (à mon avis) de l'appareil Kahlenberg en faisant fonctionner le courant galvanique pendant tout le temps de l'expérience et en évacuant la vapeur formée durant les périodes initiales et finales hors de l'appareil.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

RECHERCHES SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

PREMIER MÉMOIRE.

INTRODUCTION.

L'étude des sécrétions animales et autres réactions de Chimie physiologique m'a conduit à examiner certaines piles dont l'énergie résulte de réactions salines exercées entre deux liquides, au lieu de dériver de l'attaque chimique des métaux, fer, zinc, cadmium, cuivre, mercure, argent, etc., comme dans la pile de Volta et dans la plupart de celles mises en jeu par les industriels et les physiciens.

En raison de cette circonstance, les piles dont il s'agit offrent des caractères particuliers, qui les distinguent de la plupart de celles étudiées jusqu'ici par les physiciens et les industriels.

Pour bien faire entendre ces caractères, je dois dire tout d'abord que la force électromotrice et l'intensité, développées dans les piles fondées sur des réactions salines entre deux dissolutions, dans mes expériences, ont été mesurées sous trois conditions différentes :

1° Tantôt en plaçant l'une des deux dissolutions, celle de la soude par exemple, dans un vase intérieur poreux, tel que celui des éléments Daniell; l'autre dissolution, celle de l'acide sulfurique, étant contenue dans un vase extérieur, de verre ou de faïence;

2° Tantôt en plaçant les deux dissolutions dans deux vases distincts, à des niveaux différents, et faisant écouler l'une dans l'autre, à l'aide d'un large siphon de verre soudé à un robinet de verre;

3° Tantôt, enfin, en superposant simplement les deux liqueurs, avec ou sans diaphragme; ce qui n'est praticable que pour certains cas, où la réaction des liquides mis en contact n'est pas trop brusque.

Dans ces conditions, le développement de l'*énergie physico-chimique,* génératrice de l'électricité, *a son siège à la surface de contact des deux liquides :* surface du vase poreux ou du diaphragme, ou extrémité du siphon immergée dans le liquide inférieur, ou bien encore surface de juxtaposition des liquides; tandis que la *mesure de la différence de potentiel,* c'est-à-dire la force électromotrice, est prise, ainsi que la *mesure de l'intensité,* à un autre endroit, savoir : entre les deux pôles, constitués chacun par une lame de platine soudée (au chalumeau oxyhydrique) avec un fil de platine de longueur convenable. Chaque élément séparé est d'ailleurs muni de pôles semblables; les deux extrêmes constituant les pôles de la pile totale.

Ce sont là des points très essentiels. En effet, dans la pile de Volta et analogues, le siège de la réaction chimique réside dans les métaux ; il est constitué par les pôles mêmes, siège également de la force électromotrice mesurée. Cette différence de lieu, — entre le siège de la réaction chimique et les points où l'on mesure la force électromotrice et l'intensité, — représente une différence très importante entre les conditions caractéristiques des deux ordres de piles. En tout cas, l'intensité continue du courant, — dans les piles à deux liquides comme dans les piles à métaux oxydables, — est nécessairement subordonnée à l'intensité des réactions physico-chimiques; celles-ci étant les sources réelles de l'énergie voltaïque, développée d'une façon également continue, au sein de la pile.

Cependant, dans les piles que je vais étudier, la fraction de l'énergie chimique, transformée en énergie voltaïque, est parfois minime, parce que le développement de l'éner-

gie chimique est indépendant de l'établissement du courant, je veux dire de la fermeture du circuit. On pourrait concevoir une disposition qui rendrait les deux phénomènes corrélatifs, comme il arrive dans les éléments Daniell, disposition susceptible de se produire au cours des phénomènes physiologiques.

J'ajouterai que, dans les piles que j'ai examinées, la nature des liquides se modifie continuellement, — comme dans la pile primitive de Volta, d'ailleurs, — et, par suite, la force électromotrice. Celle-ci ne peut se maintenir à un niveau sensiblement constant pendant quelque temps, que si le mélange est très lent; condition réalisée entre autres par l'emploi des vases poreux ordinaires. Pour préciser, il suffira de dire que, dans une expérience, le vase poreux renfermait $0^g,400$ de soude (NaOH) dissoute dans 50^{cm^3} de liquide; or, au bout de 30 minutes, la perte du titre alcalin s'élevait à une valeur voisine de $0^g,004$, soit $0^g,00013$ par minute; au bout de 3 heures, $0^g,028$; au bout de 20 heures, $0^g,382$; la réaction suivant ainsi une progression lente, mais accélératrice.

Les conditions sont bien différentes lorsqu'on superpose les deux liquides, sans aucun vase poreux, ou bien lorsqu'on fait écouler par un robinet une liqueur au sein de l'autre. Par exemple, dans une de mes expériences, il passait 16^{cm^3} d'acide sulfurique étendu par minute, dont le mélange immédiat avec l'ensemble du liquide inférieur était accompli à l'aide d'un agitateur convenable (non métallique et non conducteur), jusqu'à homogénéité du système résultant. Cette quantité d'acide saturait environ 3 centièmes de la soude contenue dans le vase inférieur.

Or, lorsqu'on emploie les vases poreux, il y a, au début, à peu près réciprocité, que l'acide soit contenu à l'intérieur ou à l'extérieur, et inversement; tandis que, dans le cas de l'action par écoulement, il en est autrement. En effet, en s'écoulant directement dans la soude, avec mé-

lange immédiat, l'acide agit tout le temps sur un excès d'alcali, lequel se trouve, à la vérité, en présence du sulfate de soude; mais l'expérience prouve que cette dernière circonstance n'exerce qu'une faible influence sur la force électromotrice. Au contraire, la soude, en s'écoulant dans un excès d'acide, toujours avec mélange immédiat, forme du bisulfate; ce qui ne fournit pas un état final identique au précédent, pour une même durée d'expériences; du moins jusqu'au moment où la totalité des liquides (employés à dose équivalente) a été mélangée.

Si l'on n'agitait pas sans relâche les liquides, de façon à réaliser immédiatement un mélange homogène, les résultats seraient beaucoup plus compliqués; attendu qu'il se formerait des séries de couches de composition différente, irrégulièrement distribuées d'ailleurs et diffusibles peu à peu les unes dans les autres. Il convient d'opérer de façon à éviter une semblable complication.

Ces notions préliminaires ont été signalées afin d'éviter toute méprise sur l'objet de mes études. Je crois utile de rappeler maintenant quelques notions plus générales sur la comparaison entre la chaleur voltaïque, la chaleur chimique apparente et la chaleur chimique véritable, ces diverses quantités étant parfois confondues dans les discussions relatives à la Mécanique chimique; ce qui a concouru à jeter beaucoup de confusion dans les esprits.

On sait d'une manière générale qu'entre la chaleur qui correspond à la *force électromotrice*, E, d'une pile et la *chaleur chimique apparente*, Q, qui serait dégagée en dehors de la pile par les réactions dont la pile est le siège, les mêmes conditions de proportion et de mélange étant admises d'ailleurs, il existe une différence capitale, qui dépend de la *variation d'entropie* entre le système des corps initiaux et celui des corps finaux; nous supposons admise l'hypothèse fondamentale de la réversibilité des réactions. Cette différence est exprimée en fonction de la

température absolue, T, par la formule

$$E - Q = T \frac{dE}{dT}.$$

La quantité Q, *chaleur chimique apparente,* comparée ici au travail de la force électromotrice, c'est-à-dire à la *chaleur voltaïque,* représente une certaine somme d'effets dont un seul, en réalité, répond à la *combinaison chimique proprement dite :* soit, dans le cas le plus simple, la réaction qui associe l'hydrogène et l'oxygène libres, pour former l'eau pure; ou bien encore, le chlore libre et le potassium libre, pour former le chlorure de potassium pur. Une semblable chaleur de combinaison, calculée indépendamment de toute complication attribuable à la différence des états physiques des corps réagissants, et spécialement à l'action d'un dissolvant tel que l'eau, est la seule, à proprement parler, qui mérite le nom de *chaleur chimique véritable.*

Précisons davantage, pour éviter tout malentendu.

Les trois notions de chaleur chimique véritable, chaleur chimique apparente, chaleur voltaïque, répondent à des définitions différentes, et il importe de distinguer, par une analyse méthodique, des phénomènes que l'on a trop souvent l'habitude d'envisager en bloc. Si l'on veut rendre vraiment comparables entre elles les chaleurs de combinaison des divers éléments pour former leurs composés, il est nécessaire de rapporter tous les corps qui y concourent à un état identique, tel que l'état solide, ou bien encore l'état gazeux à volume constant et à faible pression; en écartant les inégalités résultant des chaleurs de vaporisation, de fusion, de dissolution et, s'il y a lieu, des travaux extérieurs et surtout des dissociations chimiques partielles, c'est-à-dire en supposant la combinaison totale. C'est à cette définition de la chaleur chimique véritable que se rapporte le principe du travail maximum, et non

à la chaleur chimique apparente, avec laquelle on l'a souvent confondue, par suite d'une erreur parfois systématique.

La chaleur chimique apparente, c'est-à-dire la quantité mesurable directement, dans des conditions qui peuvent être quelconques, est une résultante beaucoup plus compliquée; attendu qu'elle ne comprend pas seulement la chaleur de transformation provenant des composants chimiques du système rapportés à un même état physique, telle qu'elle vient d'être définie; mais en même temps les chaleurs correspondant au changement des gaz en liquides, au changement des solides en liquides, à la dissolution dans l'eau (ou autre liqueur) des gaz, des liquides et des solides, enfin aux travaux extérieurs résultant des changements de volume et de pression, pour les gaz en particulier. Dans les cas de combinaison incomplète, c'est-à-dire de dissociation, il est essentiel de remarquer que la valeur numérique de la chaleur chimique apparente ne répond pas en réalité à la masse totale du système, mais seulement à la fraction réellement combinée.

J'insiste spécialement sur la nécessité de mesurer la chaleur qui répond à la transformation chimique, en écartant les chaleurs de dissolution, qui introduisent des complications toutes spéciales, étrangères à la combinaison des éléments envisagés isolément : telles que la chaleur de combinaison des corps composants et des corps résultants avec l'eau (ou le dissolvant employé), pour constituer des hydrates (ou composés analogues), subsistant dans l'état dissous; ainsi que les chaleurs de dissociation chimique des corps dissous et, en particulier, celles de leurs hydrates, suivant la proportion réelle de dissociation chimique de chacun d'eux. De là résultent des variations infinies dans la constitution chimique des dissolutions; variations qui se traduisent dans l'étude de leurs chaleurs spécifiques, de leurs tensions de vapeur, de leurs pressions osmotiques,

de leurs conductibilités électriques et de la plupart de leurs autres propriétés. Ce sont des complications d'autant plus difficiles à débrouiller que l'examen détaillé de la constitution des dissolutions et de la dissociation des hydrates qu'elles renferment est encore peu avancé, malgré les nombreux travaux dont cette constitution a été l'objet et l'intérêt qu'elle présente pour la Mécanique chimique.

Dans tous les cas, on sait qu'une portion de la chaleur mise en jeu au cours de ces phénomènes n'est pas utilisable pour les transformations chimiques : c'est ce que l'on appelle l'*entropie*. Il convient dès lors, dans toute comparaison des quantités de chaleur dégagées par les transformations chimiques, d'en retrancher la *différence des entropies*, à chaque température déterminée, *entre le système des corps composants* et le *système des corps composés*, c'est-à-dire la différence des sommes

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T}.$$

En fait, tandis que cette différence est parfois considérable dans l'évaluation de la chaleur chimique apparente ; au contraire, dans l'évaluation de la chaleur chimique véritable, les sommes précédentes étant rapportées à l'état solide et à des températures peu distantes du zéro absolu, une semblable différence est d'ordinaire nulle ou très petite, pendant un intervalle étendu de température, lorsqu'on la calcule entre la somme des entropies des corps composant le système initial et la somme de celles des corps qui composent le système final.

Venons à la *chaleur voltaïque*. Dans son estimation intervient la chaleur chimique apparente, diminuée de la différence des entropies entre le système initial et le système final. Rappelons d'ailleurs que la chaleur mise en jeu dans les expériences électrolytiques se compose de deux portions : l'une variable, devenue libre par l'effet

des résistances et non employée dans l'électrolyse; l'autre consommée en développant une force électromotrice et un travail déterminés par la réaction chimique d'électrolyse.

Or, c'est à cette dernière que répond la chaleur voltaïque. En principe, la chaleur voltaïque correspond surtout à la chaleur chimique employée dans l'électrolyse; c'est-à-dire au travail de la séparation des éléments de leur combinaison, envisagée isolément, mais elle comprend, en même temps, un certain nombre de travaux complexes, relatifs aux changements d'état, et notamment à l'état de dissolution et aux dissociations qui s'y produisent.

En raison de ces circonstances, la chaleur voltaïque n'est identique ni à la chaleur chimique apparente, ni à la chaleur chimique véritable, telle que je les ai définies plus haut.

On conçoit dès lors que les variations d'entropie de systèmes initiaux et finaux aussi complexes, et, par conséquent, le terme $T\frac{dE}{dT}$ dans l'électrolyse, puissent présenter toutes sortes de valeurs positives, ou négatives.

L'entropie porte d'ailleurs sur tous les changements d'état physiques et chimiques susceptibles de se produire sur tous les corps mis en réaction, non seulement à la température actuelle des expériences, mais depuis le zéro absolu jusqu'à cette température actuelle, et notamment sur la formation ou la dissociation (partielle ou totale) des composés connus ou inconnus entre les corps réagissants et entre ces corps et leurs dissolvants; c'est-à-dire des composés qui prennent naissance ou se décomposent pendant cet intervalle de température.

En raison de la complexité de ces circonstances, on a pu constater que la chaleur voltaïque pouvait être tantôt égale à la chaleur chimique apparente, tantôt plus petite, tantôt au contraire plus grande.

Entrons à cet égard dans quelques détails, pour bien

montrer les causes de ces divergences. La chaleur voltaïque pourra être égale à la chaleur chimique apparente, si les changements d'état physiques du système initial et du système final sont de même nombre et compensés pour les corps de même fonction, le nombre des molécules et leur condensation demeurant les mêmes; si, de plus, les chaleurs spécifiques moléculaires de la dissolution initiale et de la dissolution finale sont égales; enfin, dans les cas plus compliqués, si l'état de dissociation des deux systèmes est pareil.

En effet, si l'on écarte les quantités de chaleur mises en jeu dans les changements d'état physiques et les dissociations, et si l'on admet en outre que la somme des chaleurs spécifiques à chaque température est la même dans le système des corps initiaux et dans le système des corps finaux, la différence d'entropie entre ces deux systèmes, à une température T, soit

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T},$$

sera nulle. La chaleur voltaïque sera dès lors proportionnelle à la chaleur chimique apparente; celle-ci étant d'ailleurs la somme de deux quantités, la chaleur non compensée et la chaleur compensée, et chacune de ces quantités variant proportionnellement dans les cas dont il s'agit.

Une condition de ce genre paraît réalisée approximativement dans l'élément Daniell, par exemple, c'est-à-dire dans l'élément zinc-cuivre, ou bien dans l'élément zinc-cadmium, les deux métaux étant en présence de leurs sulfates dissous. En effet, les chaleurs spécifiques des dissolutions des sulfates de zinc et de cuivre sont sensiblement égales, pour un même rapport entre le nombre de molécules du sel et de l'eau qui le dissout, d'après les

mesures de Marignac :

	$50H^2O$.	$100H^2O$.	$200H^2O$.
SO^4Zn	0,841	0,908	0,950
SO^4Cu	0,842	0,915	0,953

Ces chaleurs spécifiques sont rapportées ici à des poids égaux des deux groupes de dissolution. Mais, si l'on ajoute que les poids atomiques du zinc et du cuivre sont extrêmement voisins, on voit que l'égalité des poids absolus des dissolutions des deux sulfates correspond très sensiblement à l'égalité des poids moléculaires : de là résulte l'égalité entre les chaleurs spécifiques moléculaires.

Observons que la relation qui vient d'être signalée entre la chaleur voltaïque et la chaleur chimique apparente dans la pile de Daniell ne saurait exister en principe dans les cas où les changements d'état physique des corps correspondants sont en nombre différent; ce qui arrive, par exemple, dans une pile où l'on oppose, en présence de l'eau, l'argent et le chlorure d'argent, tous deux *corps insolubles*, au zinc, *corps insoluble*, et au chlorure de zinc, *corps soluble*. Ici, la réaction qui détermine la force électromotrice tend à remplacer le chlorure d'argent, corps insoluble, par le chlorure de zinc, corps dissous. En outre, le phénomène se complique, parce que la dissolution du chlorure de zinc a lieu avec dégagement de chaleur, par suite de sa combinaison avec l'eau. Or, d'après les mesures connues, la chaleur apparente dégagée croît ainsi de $+3^{Cal},7$, lorsque la dose d'eau en présence varie de $20H^2O$ à $100H^2O$; et la force électromotrice augmente dans le même sens. Ici donc il n'y a compensation ni entre les changements d'état, ni entre les chaleurs spécifiques. On conçoit dès lors que la chaleur voltaïque soit inférieure à la chaleur chimique.

Elle pourrait être plus grande :

Si une dissolution d'un solide ou une transformation d'un

corps solide en liquide ou en gaz, accomplie durant l'intervalle des températures qui séparent le zéro absolu de la température ordinaire, avait lieu avec absorption de chaleur (celle-ci étant empruntée au milieu ambiant);

Ou bien si un sel métallique formait des sels basiques, soit solubles, soit plus particulièrement insolubles, etc.;

Ou bien encore si quelque composé formé par électrolyse, en vertu d'une réaction simple, se dédoublait aussitôt, en vertu d'une dissociation spontanée, plus ou moins rapide : par exemple, l'oxyde mercureux se changeant en mercure et oxyde mercurique; un sel mercureux ou mercurique se transformant, au contact de l'eau, en un sel acide soluble et un sel basique insoluble; un carbonate métallique normal insoluble, tel que le carbonate de cuivre, se dédoublant en carbonate basique et acide carbonique, etc;

Ou bien encore dans les conditions moins apparentes, quoique non moins réelles, où les produits des dissociations demeurent dissous, comme il arrive lorsqu'un carbonate soluble, à base de potasse ou de soude, mis en présence d'un sel ammoniacal stable, tel qu'un azotate ou un chlorhydrate, se transforme aussitôt, dans la dissolution même, en carbonate d'ammoniaque dissocié à un degré beaucoup plus avancé, etc. ([1]); phénomènes dont j'ai établi la généralité toutes les fois qu'on oppose à l'état dissous le sel de potasse ou de soude d'un acide faible au sel ammoniacal (ou d'un alcali organique analogue) d'un acide fort, etc. Toutes ces dissociations s'accomplissent avec des absorptions de chaleur dans lesquelles la chaleur voltaïque ne joue d'ordinaire aucun rôle.

A cet ordre d'effets appartiennent encore les formations des hydrates dissous, au cours des réactions, avec accroisse-

---

([1]) *Voir* les faits cités dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 712 et p. 232 et suivantes.

ment ou diminution de l'état de dissociation des systèmes solubles qui les ont précédés et, par suite, avec dégagement ou absorption d'une chaleur étrangère à la réaction voltaïque proprement dite; phénomènes qui jouent un rôle analogue à celui de la dissociation de l'hydrate cristallisé du sulfate de soude dans les mélanges réfrigérants ([1]).

Les effets de ces phénomènes divers, accomplis depuis le zéro absolu jusqu'à la température ordinaire, se trouvent réunis et confondus dans l'évaluation des différences d'entropie. Il serait cependant de la plus haute importance d'en exécuter une analyse circonstanciée exacte, pour l'intelligence des réactions accomplies dans les conditions ordinaires, et plus spécialement dans les réactions électrolytiques.

Si j'ai cru devoir insister sur ces divers phénomènes et réactions susceptibles d'influer sur la chaleur chimique apparente et sur la chaleur chimique réelle, ou bien encore, — ce qui revient en partie au même, — sur la chaleur compensée et sur la chaleur non compensée, c'est parce que la connaissance de ces faits généraux est nécessaire pour rendre compte des résultats observés au cours des expériences nouvelles que j'ai réalisées en cherchant à approfondir l'étude des forces électromotrices développées par des éléments de pile constitués à l'aide de simples mélanges liquides : sans recourir d'ailleurs, comme on le fait en général, à l'attaque des métaux libres ou des sels métalliques proprement dits. On rencontre surtout ces difficultés lorsqu'on essaie de définir les relations entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur développées par de semblables mélanges.

En définitive, j'ai déterminé avec des éléments de pile constitués par de simples mélanges liquides : les forces élec-

---

([1]) *Ibid.*, p. 449 et 451.

tromotrices, l'intensité du courant et les conditions susceptibles de donner lieu à un débit électrolytique extérieur manifeste, ainsi que les limites qui règlent cette manifestation.

J'ai opéré d'abord sur des systèmes salins simples, sans faire intervenir d'actions oxydantes ou réductrices; puis j'ai ajouté aux systèmes précédents des agents réducteurs et des agents oxydants, susceptibles d'exercer des actions propres et de jouer le rôle de dépolarisants.

Voici dans quel ordre il m'a paru convenable d'exposer mes observations :

Deuxième Mémoire. — Dispositif des expériences.

Troisième Mémoire. — Détermination de la limite d'intensité du courant d'une pile qui correspond à la manifestation d'un débit électrolytique *apparent* dans un voltamètre.

Quatrième Mémoire. — Étude des piles fondées sur les réactions chimiques simples, telles que :

Réaction d'un acide sur une base, ou sur un sel d'un autre acide;

Réaction d'une base soluble sur un sel de la même base;

Action réciproque de deux dissolutions inégalement concentrées d'un même sel.

Cinquième Mémoire. — Sur quelques phénomènes de polarisation voltaïque.

Sixième Mémoire. — Études sur les piles fondées sur l'action réciproque des liquides oxydants et réducteurs, avec le concours d'un dissolvant commun.

Septième Mémoire. — Études sur les piles fondées sur des réactions complexes, c'est-à-dire sur les réactions chimiques simples énumérées plus haut, en y introduisant le concours des agents oxydants et réducteurs.

Huitième Mémoire. — Conclusions.

RECHERCHES SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

DISPOSITIF DES EXPÉRIENCES.

Les expériences de mon étude sur les nouvelles piles ont porté sur les objets suivants :

1° Construction des piles;

2° Vérification de l'existence d'un courant électrique continu;

3° Mesure de la force électromotrice;

4° Détermination de l'intensité du courant;

5° Constatation d'une action électrolytique extérieure et apparente;

6° Analyse des produits contenus ou formés dans les piles, pendant le cours de leur fonctionnement.

§ 1. — CONSTRUCTION DES PILES.

Les éléments des piles que j'ai mises en œuvre ont été construits suivant trois systèmes différents : vases poreux; vases à siphon; liquides superposés.

Premier système. — Éléments à vases poreux.

Dans la plupart des cas j'ai employé le système le plus usité de cette nature :

L'une des liqueurs était placée dans un vase cylindrique extérieur, l'autre liqueur dans un vase poreux intérieur; le tout disposé de la façon d'une pile de Daniell. Les électrodes immergés dans ces deux vases constituent les deux pôles, positif et négatif, d'un élément de pile.

Voici quelques détails relatifs à la mise en œuvre de ces piles.

(1) *Volumes des liquides.* — Le rapport de volume des *liquides initiaux* était en général celui de 5 : 1. Par exemple, 250^{cm^3} dans le vase extérieur, 50^{cm^3} dans le vase intérieur.

Les composés *additionnels*, dans les cas de réactions complexes, étaient pris respectivement sous les volumes de 50^{cm^3} (vase extérieur) et 10^{cm^3} (vase intérieur).

Le niveau des liquides dans les deux vases extérieur et intérieur doit être, autant que possible, le même ou sensiblement, afin d'éviter une inégalité de pression sur les deux parois du vase poreux. Les dimensions du vase intérieur doivent être choisies à cet effet. On y parvient, au besoin, en soulevant le vase intérieur à l'aide d'une petite cale de verre plus ou moins épaisse.

(2) *Électrodes.* — On employait comme *électrodes* des lames de platine, épaisses de $0^{mm},02$, et dont chaque surface représentait 20^{cm^2}. L'une de ces lames était placée dans le vase intérieur, l'autre dans le vase extérieur; les lames étant aussi rapprochées que possible, sans cependant se trouver en contact avec la paroi du vase poreux, d'un côté ou de l'autre.

Pour permettre l'assemblage de deux éléments consécutifs, deux lames pareilles étaient réunies par un fil de platine, gros et suffisamment long, soudé avec ces lames au moyen d'un chalumeau oxyhydrique. L'une des lames plongeait dans le vase extérieur d'un élément de pile, et l'autre lame dans le vase intérieur de l'élément suivant, le fil de platine se trouvant dans l'air.

Aux deux extrémités de la pile formée par un certain nombre d'éléments de cet ordre, plongeaient deux lames séparées, dont chacune était soudée isolément avec un fil de platine. On réunissait ce fil, par un joint vissé, avec un fil de cuivre, comme à l'ordinaire, toujours sans contact de liquide. On fermait le circuit total sur un voltamètre, ou sur un galvanomètre.

(3) *Isolement.* — Ajoutons, pour achever de définir ces expériences, que les vases doivent être isolés électriquement avec le plus grand soin. En effet, les quantités d'électricité produites à chaque instant étant excessivement faibles, le moindre contact, — soit avec les objets extérieurs et particulièrement avec des liquides, soit entre les pôles et les parois des vases, soit entre les parois intérieures des deux vases, toujours plus ou moins humides, — donne lieu à des fuites électriques plus ou moins notables. Ces fuites sont surtout marquées lorsqu'on opère par des temps humides, tels que ceux qui ont marqué la présente année 1902. Aussi les expériences de ce genre ont-elles été beaucoup plus pénibles en 1902 qu'en l'année 1901, en raison de l'état hygrométrique de tous les objets mis en œuvre, lesquels se trouvaient nécessairement en contact avec l'atmosphère.

Chaque élément de pile était posé sur un carré épais de paraffine, préalablement fondue, et ses surfaces extérieures étaient maintenues bien sèches. Toute la *pile* demeurait ainsi *isolée* avec le plus grand soin.

Cet isolement a été vérifié de deux façons : d'abord par la constance de la force électromotrice durant quelques minutes, et, en second lieu, par la proportionnalité exacte de la force électromotrice de plusieurs éléments, mesurée immédiatement, rapprochée de celle des deux éléments qui servaient à la mesure initiale de ladite force.

Les piles de ce genre, c'est-à-dire à vase poreux, offrent cet avantage que le mélange des deux liquides et, par conséquent, leur réaction s'accomplit lentement. Par suite, l'action chimique n'y varie aussi que lentement. Cependant, la composition relative des liqueurs s'y modifie continuellement, en tendant à la longue vers une uniformité finale. En raison de la lenteur de cette modification, la force électromotrice y resterait presque constante pendant un temps notable, si ces piles ne tendaient pas à se polariser.

Je reviendrai sur ce dernier point, qui est fort essentiel.

Remarquons ici que l'on peut intervertir la disposition des liquides. Par exemple, si nous opposons un acide à une base, on peut, soit placer l'acide dans le vase extérieur et la base dans le vase poreux; soit placer l'acide dans le vase poreux et la base dans le vase extérieur. Au début des expériences, il y a réciprocité sensible entre les deux modes d'agir : ce que l'on constate par l'identité des forces électromotrices, celles-ci étant supposées amenées à leur valeur stable, telle qu'elle sera définie plus loin (p. 168). Cependant, au bout d'un certain temps, cette réciprocité cesse d'exister pour deux raisons : l'une, de fait, — c'est-à-dire applicable aux éléments ci-dessus définis, — tient à ce que le volume de la liqueur extérieure est cinq fois aussi considérable que celui de la liqueur intérieure. L'autre raison, qui est de principe, tient à ce que le transport des composants d'un pôle vers l'autre se fait avec des vitesses inégales.

(4) *Nettoyage des vases.* — Le nettoyage du vase extérieur, en verre ou faïence vernissée, est facile. Mais il n'en est pas de même du vase poreux, tant au début que dans le cours des expériences. Voici comment j'ai procédé : chacun de ces vases, soigneusement essuyé, a été mis en digestion, en l'immergeant complètement, dans un mélange d'acides chlorhydrique et azotique étendus de 3 à 4 volumes d'eau, pendant 24 heures. L'acide azotique est surtout nécessaire après l'emploi du pyrogallol.

Cela fait, on reprend les vases un à un, on les vide, on les égoutte rapidement, puis on les lave intérieurement et extérieurement par le jet d'un robinet d'eau à débit notable. Ensuite on les égoutte pendant quelques minutes, et on les place dans de grands baquets remplis d'eau commune bien claire. On les laisse dégorger pendant 6 à 8 heures leurs acides; on reprend alors chaque vase séparément pour le vider, puis le laver intérieurement et exté-

rieurement sous le robinet, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que l'eau, après un séjour de 6 à 8 heures dans les baquets, ne présente plus de réaction acide.

A ce moment, on égoutte les vases, et on les immerge de nouveau, cette fois dans de l'eau distillée. On répète ces dernières digestions et lavages jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus ni chlorures, ni matériaux solubles.

Ces précautions sont longues et minutieuses. Cependant elles ne prennent pas, en somme, trop de temps si l'on opère à la fois sur deux ou trois douzaines de vases poreux. En tout cas, elles sont indispensables, en raison de la petitesse des forces électromotrices mesurées, forces que la moindre impureté, provenant des vases poreux, pourrait modifier sensiblement.

(5) *Altérations du vase poreux.* — Signalons quelques données plus précises à ce dernier égard.

1° Un vase poreux préalablement purifié comme ci-dessus, puis séché à l'air libre pendant plusieurs semaines, pesait $83^g,6$. On l'a imbibé d'eau distillée, égoutté rapidement, puis posé sur une soucoupe tarée, et repesé : il avait absorbé $13^g,9$ d'eau. On l'a desséché ensuite à 110°, laissé refroidir, et pesé : il avait repris son poids initial de $83^g,6$: résultat qui montre qu'un tel vase n'est guère hygrométrique.

2° D'autre part, un vase semblable et de poids très voisin, immergé pendant 24 heures dans 235^{cm^3} d'une dissolution d'acide sulfurique contenant $9^g,8$ (SO^4H^2) au litre, a absorbé 16^g de cette dissolution. Après l'avoir simplement égoutté, on l'a fait ensuite digérer dans l'eau distillée, puis on a évaporé celle-ci, qui a laissé un résidu sec pesant $0^g,0036$ après calcination ; ce résidu était constitué en majeure partie par des sulfates solubles.

Il résulte de cet essai que le vase poreux employé ne cédait à l'acide sulfurique étendu et froid que des doses minimes de matières.

3° Un vase poreux semblable, immergé de même pendant 24 heures dans une dissolution étendue de soude caustique renfermant 8^g (NaOH) au litre, a absorbé 15^{cm^3} de cette dissolution. On a fait digérer ensuite le vase dans 220^{cm^3} d'acide sulfurique étendu, puis on a enlevé le vase, évaporé la dissolution sulfurique et calciné le résidu de façon à chasser l'excès d'acide par les procédés connus.

D'après l'analyse, ce résidu retenait $0^g,051$ de silice. La partie soluble dans l'eau, obtenue après séparation de la silice, a été mélangée avec une solution de chlorure de baryum; ce qui a fourni, après précipitation, un poids de sulfate de baryte équivalant à $0^g,212$ SO^4H^2, ce dernier acide étant neutralisé dans la partie soluble par des bases diverses équivalant à $0^g,174$ NaOH. Or, en fait, 15^{cm^3} de la liqueur primitive renfermaient $0^g,120$ NaOH. Cette dose aurait dû se retrouver dans les produits extraits du vase poreux, si ces produits avaient résulté d'une simple imbibition. Mais, d'après les chiffres trouvés dans l'analyse ci-dessus, on voit que la soude caustique avait enlevé au vase poreux $0^g,051$ de silice, plus des bases (alumine, chaux, etc.) équivalant à $0^g,054$ de soude. Cette dose est minime par rapport au poids du vase sec (86^g environ), dont elle représente seulement 6 millièmes.

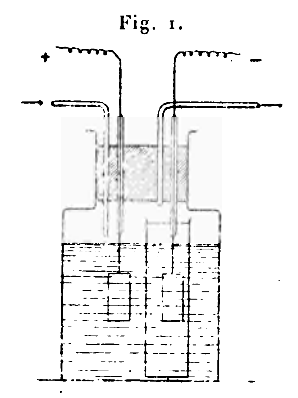
En tout cas, ces chiffres donnent quelque idée de l'action des acides et des alcalis sur les vases poreux. Somme toute, dans les cas où ces vases ont été en rapport seulement avec des acides étendus ou des sels neutres, leur altérabilité est presque insensible.

(6) *La concentration des liqueurs* employées répondait, en général, au poids équivalent de l'acide, ou de la base, ou du sel, exprimé en grammes et dissous dans 5^l de liqueur, $\frac{P}{5}$; soit $\frac{HCl}{5}$, $\frac{C^3H^6O^3}{5}$ (acide lactique); $\frac{SO^4H^2}{10}$, $\frac{C^2H^2O^4}{10}$ (acide oxalique); $\frac{NaOH}{5}$, $\frac{NaCl}{5}$, $\frac{SO^4Na^2}{10}$.

Dans le cas des composés appartenant à d'autres fonctions que celles d'acide, de base, ou de sel, on a employé les *poids moléculaires* exprimés en grammes, tels que : $\frac{H^2O^2}{5}$ (eau oxygénée); $\frac{CH^2O}{5}$ (formol); $\frac{C^6H^6O^6}{5}$ (glucose); $\frac{C^6H^6O^3}{5}$ (pyrogallol), etc.

(7) *Atmosphère de la pile.* — Dans quelques expériences, j'ai cru utile d'examiner l'influence que les gaz contenus dans l'atmosphère ambiante sont susceptibles d'exercer sur la pile. A cet effet, l'élément de pile était constitué un peu différemment (*fig.* 1) : on employait, comme vase extérieur, un flacon à demi rempli à l'avance par l'un des liquides réagissants. A l'intérieur de ce flacon se trouve un vase poreux, de dimensions convenables, renfermant l'autre liquide. Le flacon même est clos par un gros bouchon de caoutchouc percé de quatre

Fig. 1.



trous. Deux de ces trous reçoivent les fils de platine qui soutiennent les lames constitutives des deux pôles, chaque fil étant isolé à l'aide d'un tube de verre capillaire auquel il est soudé ou mastiqué dans son extrémité supérieure, c'est-à-dire en dehors du bouchon. Par les deux autres trous on fait passer deux tubes à gaz, librement ouverts à l'intérieur du flacon; l'un débouche au ras du liquide du

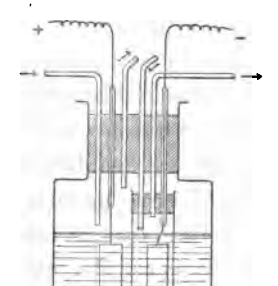
flacon extérieur; l'autre, au ras du bouchon, au-dessus du liquide du vase poreux intérieur. Par le premier tube on fait arriver un courant du gaz destiné à constituer l'atmosphère de la pile; par le second tube s'écoule ce courant, entraînant d'abord l'air contenu à l'origine dans le flacon. On constitue ainsi dans le flacon, avant de fermer le circuit, une atmosphère formée soit d'azote pur, soit d'oxygène pur, soit d'hydrogène pur; cette atmosphère étant commune à la partie supérieure des compartiments qui contiennent les deux liquides.

On peut, au cours de l'expérience, faire succéder deux gaz différents, par exemple l'oxygène à l'hydrogène, ou réciproquement. On peut aussi, par déplacement, recueillir les gaz qui pourraient se dégager, tels que l'acide carbonique des bicarbonates, l'oxygène de l'eau oxygénée, etc.

Plusieurs éléments semblables peuvent être disposés en série, et il est facile de faire circuler le même gaz dans tous, de façon à réaliser l'identité de leurs atmosphères.

En opérant comme il vient d'être dit, le gaz qui con-

Fig. 2.



stitue l'atmosphère de la pile est le même pour les deux liquides. Mais il est facile de mettre chacun de ces liquides séparément en contact avec un gaz différent (*fig.* 2). Il

suffit, en effet, de munir le vase poreux d'un bouchon spécial pourvu de deux trous. Le tube à gaz destiné au vase poreux traverse successivement le bouchon du flacon et le bouchon du vase poreux pour pénétrer dans ce vase, à la surface du liquide; puis ce gaz ressort par un autre tube disposé au ras du bouchon du vase poreux, et traversant ensuite le bouchon du flacon. — On réalise ainsi dans le vase poreux une atmosphère d'hydrogène, d'oxygène ou d'azote. — Des dispositions analogues permettent de composer avec tel gaz qu'on juge à propos l'atmosphère du vase extérieur. Plusieurs éléments semblables peuvent être disposés en série, etc.

Au lieu de séparer les deux liquides au moyen d'un vase poreux, on peut remplacer ce dernier par un diaphragme perméable, disposé verticalement, ou même horizontalement, et fixé aux parois du vase qui joue le rôle d'élément de pile.

Deuxième système. — Éléments à liquides superposés.

J'ai constitué des éléments de pile sans vase poreux et sans diaphragme, à l'aide d'une disposition très simple, qui consiste à profiter de l'inégale densité des deux liquides réagissants pour les superposer.

Dans un vase à fond plat on verse d'abord le liquide le plus dense; puis, à l'aide d'une pipette, on fait écouler lentement à sa surface extérieure le liquide le plus léger. On a soin de produire ces écoulements avec la moindre vitesse possible et sans faire pénétrer le second liquide au-dessous de la surface du premier; ce à quoi l'on réussit par certains artifices. Par exemple, en dirigeant le jet de la pipette lentement et obliquement le long de la paroi verticale du vase; ou bien encore, en déposant à la surface supérieure du liquide le plus dense une feuille mince de papier buvard, qui rompt le jet et sépare les deux liquides, ceux-ci ne se mélangeant que par imbibition. On enlève ensuite la feuille avec précaution.

Quant aux deux pôles, on peut les disposer de la façon suivante : l'une des lames de platine étant soudée à l'extrémité d'un fil du même métal, on soude à son tour ce fil dans l'intérieur d'un tube de verre capillaire. Le premier liquide étant versé dans le fond du vase, on y plonge la lame, inclinée au besoin de façon à toucher le fond; on s'arrange pour que la surface libre du liquide soit en contact seulement avec le tube de verre récepteur, lequel est maintenu vertical. Le liquide supérieur ayant été déposé ensuite, l'autre pôle y est installé de même, sans autre précaution que d'immerger la lame de platine qui le constitue : par exemple, en la plaçant horizontalement, ou presque horizontalement, au-dessous de la surface supérieure de ce dernier liquide.

On construit de la même façon plusieurs éléments consécutifs, en assemblant leurs pôles respectifs convenablement.

Cet arrangement a l'avantage de mettre les deux liquides en contact sur une grande surface; il convient surtout pour deux liquides qui ne réagissent pas immédiatement. En effet, avec un acide et une base, la chaleur dégagée au contact détermine des courants et un mélange rapide des deux liqueurs.

Troisième système. — Éléments à siphon.

Une disposition plus facile à régler consiste à placer les deux dissolutions dans deux vases distincts, à des niveaux différents, et à faire écouler l'une dans l'autre, à l'aide d'un siphon de verre muni d'un robinet de verre. Le tube du siphon doit avoir une section notable, par exemple 3^{mm} à 4^{mm} de diamètre intérieur, afin que le mélange se fasse en proportion suffisante et sans actions capillaires. Il est nécessaire que l'orifice inférieur du siphon soit immergé dans le second liquide; l'écoulement goutte à goutte donnant lieu à un système de mélange discontinu. Pendant

toute la durée de l'écoulement, il convient de faire agiter continuellement par un aide le liquide inférieur, au moyen d'une baguette de verre dur, non plombeux, c'est-à-dire isolante, afin de rendre à chaque instant ce liquide aussi homogène que possible.

Autrement le liquide qui s'écoule d'en haut tombe au fond, s'il est plus dense, ou remonte à la surface, s'il est plus léger. Dans tous les cas, sans cette précaution il n'y a pas homogénéité dans le liquide inférieur; par suite, la force électromotrice et l'intensité sont imparfaitement définies. En opérant autrement, il ne serait pas difficile d'avoir une couche supérieure à réaction acide et une couche inférieure à réaction alcaline. Ce sont là des conditions qu'il faut soigneusement écarter de toute expérience exacte.

Les pôles de platine sont disposés comme à l'ordinaire. Il convient cependant d'éviter avec grand soin que les fils et lames constitutives des pôles touchent les parois de verre des vases, et surtout que ces lames, ou les fils de platine qui les soutiennent, touchent le siphon; la conductibilité propre du verre humide et particulièrement celle d'un verre plombeux, tel que le cristal, tendant alors à abaisser le potentiel, souvent dans une proportion bien plus grande qu'on n'aurait été porté à le croire, comme je l'ai reconnu. L'emploi d'un flacon bitubulé, comme vase inférieur, présente à cet égard quelque commodité; mais il se prête moins bien à une agitation continuelle.

Les éléments de ce genre se prêtent aisément à la disposition en série. Leur inconvénient principal consiste dans la promptitude avec laquelle varie la composition du liquide inférieur et dans l'absence de réciprocité des deux opérations qui consistent à placer tour à tour chacun des liquides dans le vase supérieur pour le faire écouler dans l'autre vase. J'ai déjà insisté sur ce point (p. 147).

§ 2. — VÉRIFICATION DE L'EXISTENCE D'UN COURANT ÉLECTRIQUE CONTINU.

La construction des éléments de pile étant ainsi définie, le premier point qu'il convient de vérifier, c'est qu'il s'agit de piles véritables, c'est-à-dire de systèmes susceptibles de produire un courant électrique continu, d'intensité mesurable, et non de systèmes de corps offrant simplement une différence de potentiel, telle que celle qui existe entre deux métaux mis en contact, par exemple; différence que la jonction des pôles ferait tomber à zéro, faute d'une réaction continue, — chimique, physique, ou mécanique, — susceptible de régénérer sans cesse l'énergie indispensable pour l'entretien d'un courant électrique. Les procédés à l'aide desquels j'ai constaté la production d'un semblable courant sont précisément ceux par lesquels j'ai mesuré l'intensité; ils sont fondés sur l'emploi d'un galvanomètre. Je les signalerai tout à l'heure dans le paragraphe relatif à la détermination de ces intensités. Je me bornerai à rappeler ici que j'ai constaté expérimentalement, d'une façon positive, l'existence d'un courant continu et mesuré la force électromotrice correspondante pour plus de 120 genres d'éléments de pile à deux liquides, de compositions différentes. Les détails de ces mesures seront donnés plus loin, au Volume actuel. Il ne saurait donc s'élever aucun doute à cet égard pour les piles étudiées dans les présents Mémoires.

§ 3. — MESURE DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE.

On a mesuré la force électromotrice par la méthode connue de dérivation, en employant deux boîtes de résistances susceptibles d'indiquer les dix-millièmes de volt, et en se conformant au dispositif de M. Bouty. On opposait les éléments de pile à 1, 2, 3, 5 éléments Daniell, suivant les cas. Après l'introduction des liquides dans leurs vases

respectifs, on attendait quelques minutes, afin d'établir un régime régulier d'osmose ou de mélange; puis on fermait le circuit. Mais on ne le maintenait fermé que pendant le temps strictement nécessaire pour exécuter les mesures. Chaque lecture était faite ainsi deux ou trois fois.

Au bout de 10 minutes, on répétait la mesure : ce qui est nécessaire, attendu que la force électromotrice caractéristique de chaque pile ne se manifeste pas toujours du premier coup, et qu'il faut un certain temps, parfois notable, pour y parvenir; je citerai tout à l'heure quelques chiffres à cet égard. Cependant, une étude convenable a établi le développement d'une force électromotrice proprement dite, susceptible d'atteindre une limite spécifique et définie, pour chacun des systèmes de pile que j'ai envisagés. Elle l'a établi, dis-je, au même titre et sous les mêmes réserves que la pile de Volta primitive (zinc-cuivre et eau acidulée) et analogues; c'est-à-dire tant que la composition du système initial n'éprouve pas de notables variations.

Une fois cette limite atteinte dans mes piles, les variations de la force électromotrice demeurent assez lentes, pour ne pas être sensibles pendant la durée de quelques minutes; pourvu, bien entendu, que le circuit ne reste fermé que pendant quelques secondes, au moment de chaque mesure. Autrement les variations dues à la polarisation peuvent devenir notables, ainsi que celles qui résultent de l'épuisement chimique des composants.

Un certain nombre de mesures ont été faites concurremment sur une même pile, avec le galvanomètre d'Arsonval et avec l'électromètre capillaire Lippmann; les résultats ont été, comme on devait s'y attendre, identiques, dans les limites d'erreur.

Les calculs ont été établis d'après la détermination de la valeur actuelle des éléments Daniell employés; valeur qui peut varier, comme on sait, entre $1^{volt},06$ et $1^{volt},12$, suivant la concentration et la température.

Le volt a été admis comme répondant à $23^{Cal},6$ sensiblement.

Sans plus insister, j'arrive à un certain nombre d'exemples, c'est-à-dire de déterminations numériques destinées à bien définir la grandeur des forces électromotrices caractéristiques de chaque système de piles.

I. *Acide sulfurique*

$$(1^{mol} = 2^{éq} = 10^{l})$$

et soude

$$(1^{mol} = 1^{éq} = 5^{l}).$$

$$NaOH + SO^4H^2.$$

1° Vases poreux. — Acide : 250^{cm^3}, vase extérieur, pôle +; soude : 50^{cm^3}, vase intérieur poreux, pôle —.

Les déterminations ont été faites en garnissant 12 éléments de pile et en attendant quelque temps, afin que l'imbibition fût suffisante. On a exécuté les mesures sur un ensemble de 2 éléments, jusqu'à ce que la valeur obtenue devînt à peu près constante : ce qui avait eu lieu, d'ailleurs, au bout de peu de temps en juillet 1901, la température étant alors voisine de 25° et l'atmosphère extérieure sèche. Mais la constance s'établissait plus lentement en 1902, avec une atmosphère très humide.

On a opéré en 1901 sur quatre échantillons distincts de la pile précédente (acide sulfurique + soude) construits à des époques différentes. On a trouvé ainsi la valeur de E (force électromotrice observée pour un élément), amenée à un état de stabilité relative, soit :

$$E = 0^{volt},57;\quad 0^{volt},56;\quad 0^{volt},60;\quad 0^{volt},62.$$

En général, les nombres publiés dans le présent Mémoire, sur les différents systèmes soumis à mes études, ont tous été consignés d'après plusieurs déterminations, obtenues sur des échantillons distincts construits à des époques différentes.

J'ai cru devoir reprendre en juin 1902, vers la température de 15°, dans des conditions hygrométriques très

défavorables, les mêmes déterminations, en notant cette fois plus en détail la succession des valeurs observées, lesquelles ont exigé un temps notablement plus long que l'année précédente pour arriver à la limite. Voici ces valeurs observées d'ailleurs également sur quatre échantillons différents. Le circuit était fermé chaque fois, je le répète, seulement le temps nécessaire pour faire les lectures, afin de prévenir, autant que possible, les variations attribuables à la polarisation, dont l'intervention est assez active dans cet ordre de piles.

On oppose 1 Daniell à 2 éléments $SO^4H^2 + NaOH$. On immerge les vases poreux dans le vase extérieur, à 11^h du matin. Le voltage monte continuellement. Les chiffres qui suivent sont calculés pour 1 élément de pile.

1° Vases poreux. A 11^h5^m : $0^{volt},36$; — à 11^h10^m : $0^{volt},39$; — à 11^h22^m : $0^{volt},41$; — à 11^h44^m : $0^{volt},44$; — à 12^h6^m : $0^{volt},47$; — à 2^h46^m : $0^{volt},51$; — à 3^h4^m : $0^{volt},53$.

2° Autre expérience, toujours avec vases poreux. A 11^h50^m : $0^{volt},37$; — à 12^h7^m : $0^{volt},43$; — à 2^h49^m : $0^{volt},52$.

Lorsqu'on prolonge l'expérience trop longtemps, le voltage finit par baisser, lentement d'ailleurs; tant en raison des changements de composition des liqueurs que de la polarisation, produite au cours de ces épreuves réitérées avec fermeture de circuit.

A fortiori la fermeture prolongée du circuit fait-elle tomber le voltage. Mais ceci sera étudié dans une autre partie du présent Mémoire, relative aux intensités.

3° Expérience sans vase poreux, avec siphon et robinet de verre; 2 éléments de pile. Au moment où l'on ouvre les robinets, on a trouve E, force électromotrice, calculée pour 1 élément : $0^{volt},58$.

Le circuit ayant été fermé pendant 5 minutes pour des mesures d'intensité, aussitôt après on a mesuré de nou-

veau la force électromotrice et trouvé

$$E = 0^{volt},61.$$

4° Autre pile du même genre sans vase poreux : au début, en opérant sur 6 éléments, on trouve E calculé pour 1 élément : $0^{volt},52$.

Ces petites inégalités proviennent en grande partie de la difficulté de maintenir les piles parfaitement isolées, surtout en temps humide.

En tout cas, on voit que la pile dont il s'agit tend à acquérir, par le repos à circuit ouvert, une constitution qui répond à une force électromotrice caractéristique et déterminée, voisine de $0^{volt},60$.

Résumons plus brièvement des expériences analogues, exécutées sur d'autres systèmes.

II. *Soude et chlorure de sodium :* NaOH + NaCl.

Vases poreux. Chaque corps pris sous la concentration : $1^{éq} = 5^{l}$. NaOH, 50^{cm^3}, vase poreux intérieur, pôle —; NaCl, 250^{cm^3}, vase extérieur, pôle +.

1° Expériences de 1901, à la température de 25°, E calculé pour 1 élément, avec des échantillons différents : $0^{volt},33$; $0^{volt},35$; $0^{volt},40$; $0^{volt},40$; $0^{volt},41$.

2° Expériences de 1902, à 15° : E mesuré immédiatement : $0^{volt},31$. Demeure à peu près constante pendant 45 minutes.

3° Autres essais, 1902, sur 6 éléments : E calculé pour 1 élément : $0^{volt},30$.

4° Essai en 1902. Mélange sans vase poreux; avec robinet et siphon, E : $0^{volt},30$.

III. *Chlorure de sodium et acide chlorhydrique*

$$NaCl + HCl,$$

vases poreux.

1° Expériences de 1901, à 25°. E : $0^{volt},13$.

2° Expériences de 1902, à 15° et à $5^{h}43^{m}$. E : $0^{volt},085$; — $5^{h}56^{m}$: $0^{volt},12$; — $6^{h}15^{m}$: $0^{volt},12$.

3° Autre expérience : au début, E : 0^{volt},135; — après 9 minutes : 0^{volt}, 12 ; — après 40 minutes : 0^{volt}, 135.

IV. *Acide sulfurique et sulfate de soude :*

$$SO^4Na^2 + SO^4H^2.$$

Concentrations comme ci-dessus.

1° Expériences de 1901, vases poreux. E calculé pour 1 élément : 0^{volt},20; 0^{volt},23; 0^{volt},24.

2° Expériences de 1902. Vases poreux : 4^h19^m : 0^{volt},18; — 4^h25^m : 0^{volt},24; — 4^h30^m : 0^{volt},24.

Puis la force électromotrice baisse, par diffusion et peut-être variation de polarisation. 4^h50^m : 0^{volt},20.

3° Expérience de 1902. Mélange opéré sans vase poreux, avec robinet et siphon. L'acide versé dans le sel. E : 0^{volt},20.

V. *Acide lactique et bicarbonate de soude*

$$CHNaO^3 + C^3H^6O^3.$$

Vases poreux.

1° Expériences de 1901. E : 0^{volt},18; 0^{volt},20; 0^{volt},10.

2° Expériences de 1902 : 0^{volt},22; — après 22 heures (circuit ouvert), 0^{volt},23.

VI. *Chlorure de sodium sur deux concentrations* ($NaCl + 10H^2O$), vase intérieur poreux, pôle +; ($NaCl + 200H^2O$), vase extérieur, pôle —.

1° Expériences de 1901, 25°, faites par trois expérimentateurs différents sur des échantillons distincts. E : 0^{volt}, 12.

En juillet 1901, une série de 24 éléments, opposés à 3 Daniell, ont fourni une force électromotrice totale de 2^{volts},88; soit 0^{volt}, 12×24; — 24 autres éléments préparés en même temps ont donné : 3^{volts},16, soit 0, 13×24. Ces résultats sont conformes à ceux qui peuvent être obtenus sur 2 éléments seulement. Mais il faut un certain temps pour arriver à cette conformité. Au début il y a des diversités considérables entre les groupes divers d'éléments pris deux à deux. En voici des exemples.

2° Expériences de 1902, 15°, on opère sur 2 éléments. E calculé à $3^h 12^m$, pour 1 élément : $0^{volt},03$; — $3^h 24^m$: $0^{volt},07$; — $3^h 44^m$: $0^{volt},09$; — 5^h, $0^{volt},10$; — $5^h 55^m$: $0^{volt},12$.

3° Autre essai : $5^h 43^m$, E ; $0^{volt},085$; — $5^h 45^m$: $0^{volt},096$; — $5^h 56^m$: $0^{volt},12$; — $6^h 15^m$: $0^{volt},12$.

Ces variations me paraissent attribuables principalement à l'état hygrométrique de l'atmosphère. En tout cas, on voit que le système tend vers une force électromotrice déterminée, tant que sa composition intérieure ne varie pas trop.

4° Dissolution étendue, superposée sur une large surface à la dissolution concentrée. Le pôle inférieur (lame de platine) est soudé à un fil de platine, soudé lui-même dans un tube de verre vertical qui traverse les deux dissolutions.

Réaction immédiate : $0^{volt},10$.

Ce chiffre, un peu plus faible que $0^{volt},12$, s'explique en remarquant que, dans les conditions actuelles, la diffusion s'opère rapidement : aussi après 2 minutes le voltage tombe à $0^{volt},09$; après 3 minutes, à $0^{volt},08$, etc.

En résumé, et sans citer d'autres exemples, toutes les expériences concourent à établir l'existence d'une force électromotrice définie, susceptible d'atteindre une valeur maxima par un mélange convenable, tant que la composition du système varie peu ; sans cependant constituer une force électromotrice définitive absolument constante. En un mot, elle est assimilable à celle de l'élément fondamental de la pile de Volta primitive, laquelle n'était pas constante.

§ 4. — Détermination de l'intensité du courant.

Je me suis attaché à constater l'existence d'un courant continu, bien déterminé, sur les piles spéciales fondées sur les réactions salines, cette existence ayant été contestée.

J'ai mesuré en même temps l'intensité de ce courant et la valeur de la force électromotrice, au début et à la fin des essais, en fermant le circuit et en opérant avec une résistance extérieure connue.

Au moment de la clôture du circuit, les variations d'intensité sont d'abord rapides, mais, au bout de 4 à 5 minutes, l'intensité varie à peine dans la durée de 1 minute. Je donnerai les nombres observés. Quant aux forces électromotrices correspondantes, elles ont été mesurées tantôt à circuit fermé, tantôt à la limite de l'état statique, c'est-à-dire avec un circuit ouvert depuis un instant; ces deux valeurs étaient peu différentes, d'après l'observation.

On déduit de ces données la résistance intérieure de la pile et le poids de l'hydrogène qu'elle serait susceptible de produire pendant une minute, dans un voltamètre renfermant soit de l'acide sulfurique étendu, soit cet acide additionné de pyrogallol. On a fait spécialement ces évaluations pour le moment où l'intensité du courant ne variait plus que lentement, conditions où la force contre-électromotrice a été déterminée.

Indiquons d'abord le principe de ces calculs.

Soit E la force électromotrice de la pile mesurée; c'est-à-dire $\varepsilon \times N$, ε étant celle d'un élément et N le nombre des éléments.

R = résistance extérieure connue, laquelle est la somme de la résistance métallique (interposée pour ramener l'image du miroir du galvanomètre sur l'échelle entre les limites convenables) et de la résistance du galvanomètre d'Arsonval employé : cette dernière valait 205 ohms dans le cas présent.

L'échelle est placée à une distance de 104^{cm} du galvanomètre.

Une division de l'échelle répond à $\frac{1 \text{ ampère}}{2\,000\,000}$.

Dès lors, pour n divisions mesurées, l'intensité du

courant de la pile

$$I = \frac{n \text{ ampères}}{2\,000\,000}.$$

On sait qu'un ampère correspond à un dégagement de $0^g,037$ d'hydrogène par heure; soit $0^{mg},62$ par minute.

Soit $\rho = x =$ résistance intérieure de la pile; on l'a calculée d'après la formule connue

$$E = I(R + x), \qquad x = \frac{E}{I} - R = \rho.$$

Lorsqu'on ferme le courant sur le voltamètre à eau acidulée, avec des électrodes de platine constitués par des bouts de fil gros, très courts et très rapprochés, la résistance du voltamètre étant négligeable, l'intensité du courant qui détermine l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu sera

$$i = \frac{E - 1,6}{\rho}.$$

Pour le voltamètre, avec addition de pyrogallol

$$i = \frac{E - 0,8}{\rho};$$

$1^{volt},6$ étant une force électromotrice un peu plus que nécessaire pour décomposer l'eau acidulée;

$0^{volt},8$ la force électromotrice nécessaire pour décomposer cette même eau additionnée de pyrogallol.

Le débit électrolytique, calculé pendant 1 minute et estimé en milligrammes d'hydrogène :

$$\delta = i \times 0,62 \text{ pour le premier cas,}$$

et

$$\delta = i' \times 0,62 \text{ pour le second cas.}$$

Observons que, s'il existe une grande inégalité entre R et x, et si n varie peu à peu, le calcul de x fournit des valeurs dont le degré d'approximation dépend du rapport de R à x et de la grandeur de n. De même pour les valeurs de I.

Je décrirai seulement quelques-unes de mes expériences, envisagées comme types, me bornant à transcrire les conclusions des autres.

I. $SO^4H^2 + NaOH$.

1° Vases poreux. Concentration et disposition définies plus haut (p. 168).

6 éléments :

$$E \text{ actuelle} \doteq 2^{volt},94 = 0^{volt},49 \times 6 .$$

On ferme le circuit. Le galvanomètre varie d'abord rapidement. La déviation commence à être observable au bout de 2 minutes : $n = 28^{div}$; après 3 minutes : $22^{div},5$; après 4 minutes : 19^{div};

A ce moment, $E = 1^{volt},98 \doteq 0,33 \times 6$.

Résistance extérieure	$4000^{ohms} = R$
Résistance intérieure.............	$= \rho$
I, intensité du courant...	$0^{amp},000011$ après 2 minutes.
» ...	$0^{amp},0000095$ après 4 minutes.
$\rho = x$..................	206000^{ohms} après 2 minutes.
»	204000^{ohms} après 4 minutes.

Intensité du courant fermé sur un voltamètre à acide sulfurique étendu (dont la résistance est négligeable) :

$$0^{amp},0000065; \text{ puis } 0^{amp},0000018;$$

sur un voltamètre avec pyrogallol :

$$0^{amp},0000110; \text{ puis } 0^{amp},0000050.$$

Débit électrolytique, exprimé en milligrammes d'hydrogène par minute, avec la résistance ρ :

Voltamètre à SO^4H^2.......	$0^{mg},0000040$ après 2 minutes.
»	$0^{mg},0000011$ après 4 minutes.
Le même avec pyrogallol...	$0^{mg},0000062$ et $0^{mg},0000031$.

Les dernières valeurs sont celles qu'il convient surtout d'envisager, en raison de la chute graduelle de la force électromotrice.

Le circuit a été ouvert après la dernière mesure, relative à E = 1,98.

On a poursuivi l'expérience, afin d'observer la marche de la pile.

Au bout d'un quart d'heure de repos (15 minutes), le voltage était remonté à $0,43 \times 6 = 2^{\text{volts}},58$.

L'énergie intérieure, en partie épuisée par la production du courant pendant 5 minutes, s'était donc régénérée, par le fait de la réaction chimique.

On a fermé de nouveau le courant et déterminé les intensités. Je me bornerai, pour simplifier, à indiquer le nombre de divisions de l'échelle du galvanomètre.

Après 2 minutes : 18^{div}; après 3 minutes : $15^{\text{div}},5$; après 4 minutes : $13^{\text{div}},5$; après 5 minutes : $12^{\text{div}},5$. A ce moment : $E = 1^{\text{volt}},56 = 0,26 \times 6$.

Il y avait donc encore un courant régulier, avec intensité définie, quoique décroissante.

Le circuit ayant été ouvert : au bout de 7 minutes, le voltage a remonté à $0,32 \times 6 = 1^{\text{volt}},92$; au bout de 1 heure, $2^{\text{volts}},46 = 0^{\text{volt}},41 \times 6$.

On a fermé pour la troisième fois le courant et déterminé les intensités.

Après 3 minutes : 19^{div}; après 4 minutes : 11^{div}; après 5 minutes : 9^{div}; après 7 minutes : 8^{div};

$$E = 1^{\text{volt}},68 = 0^{\text{volt}},28 \times 6.$$

E remonte en 1 minute à $1^{\text{volt}},74$.

A ce moment, c'est-à-dire après 3 heures écoulées depuis le commencement de l'expérience, dont 20 minutes de circuit fermé, le titre de l'alcali avait diminué de 7 centièmes : soit $0^{\text{g}},028$ par élément; ce qui répondrait à $0^{\text{mg}},16$ de soude par minute, équivalant à $0^{\text{mg}},004$ d'hydrogène. Pour 6 éléments, ces valeurs équivalent à $0^{\text{mg}},024$ d'hydrogène par minute; chiffre de beaucoup supérieur au débit électrolytique calculé d'après les intensités les plus fortes, celles du début.

D'où il suit que la fraction d'énergie chimique transformée en énergie électrique, dans la pile actuelle, est très faible.

En poursuivant encore, le circuit étant resté ouvert, on a trouvé que 36 heures plus tard il n'y avait plus ni force électromotrice, ni courant. Mais à ce moment toute la soude était neutralisée, et le vase poreux contenait de l'acide libre, cependant sans que les deux liqueurs fussent parvenues à la même composition.

L'expérience précédente renferme l'histoire complète d'un élément, acide sulfurique + soude, constitué en séparant les composants au moyen d'un vase poreux.

2° Voici maintenant un élément constitué sans vase poreux, par l'écoulement de l'acide sulfurique

$$(SO^4H^2 = 10^l)$$

dans la soude ($NaOH = 5^l$), au moyen d'un siphon de verre à robinet, avec agitation incessante du liquide inférieur.

Ce robinet débite 16^{cm^3} par minute. Chaque vase contenait 600^{cm^3} de liquide. $E = 0^{volt},58$ par élément.

6 éléments : circuit fermé. Après 2 minutes : 30^{div}; après 3 minutes : $24^{div},5$; après 4 minutes : 23^{div}. A ce moment, $E = 0^{volt},61$.

L'énergie chimique a donc été entretenue constante par l'effet d'un mélange rapide.

L'énergie attribuable à l'action chimique était ici, d'après les analyses, équivalente à celle qui décomposerait l'eau en dégageant $0^g,020$ d'hydrogène par minute. D'après les nombres observés, on voit ici, comme plus haut, qu'une très faible fraction de l'énergie chimique a été changée en énergie voltaïque. J'établirai plus loin que cette fraction est cependant suffisante pour décomposer l'eau dans le voltamètre, lorsqu'on emploie une pile constituée par l'acide sulfurique et la soude.

II. J'ai exécuté des expériences analogues avec les piles

fondées sur les systèmes suivants : $SO^4H^2 + SO^4Na^2$; $HCl + NaCl$; acide lactique et bicarbonate de soude. La marche de ces piles a été analogue à celle de la pile $SO^4H^2 + NaOH$. Toutes ont donné des courants continus, mais avec des forces électromotrices moindres et des intensités plus faibles; surtout les piles constituées par deux solutions de chlorure de sodium inégalement concentrées. La chute de la force électromotrice pendant le passage du courant est également assez rapide, et cette force tend pareillement à se rétablir plus ou moins lentement, lorsqu'on maintient le circuit ouvert.

Dans aucun cas, en opérant avec 6 éléments des systèmes (IV), les intensités n'ont été suffisantes pour que le calcul permît d'atteindre les limites de sensibilité définies plus haut comme celles où l'action électrolytique extérieure devient appréciable dans le voltamètre, même avec l'aide et le concours du pyrogallol : résultat conforme d'ailleurs (*voir* § 5) à mes expériences directes. Ces piles n'en développent pas moins un courant électrique continu, sensible au galvanomètre et répondant à des forces électromotrices bien définies.

Il serait trop long de reproduire ici le détail de toutes ces observations. Cependant je crois utile de donner encore les expériences faites avec des piles constituées par la soude et le chlorure de sodium, $NaOH + NaCl$, soit seuls, soit avec le concours du pyrogallol et de l'eau oxygénée.

III. $NaO + NaCl$.

(1) $NaOH$ ($1^{éq} = 5^l$, vase intérieur poreux, pôle —), $NaCl$ ($1^{éq} = 5^l$, vase extérieur, pôle +). 6 éléments (en partie polarisés). $E = 1^{volt},14 = 0^{volt},19 \times 6$; $R = 4000^{ohms}$.

Circuit fermé; après 2 minutes : $6^{div},5$; après 3 minutes : 5^{div}; 4 minutes : $4^{div},5$; 5 minutes : 4^{div}.

E tombe à $0^{volt},60 = 0^{volt},10 \times 6$.

Circuit ouvert; alors en 20 minutes E remonte à $0{,}96 = 0^{volt}{,}16 \times 6$.

Circuit fermé de nouveau. Après 2 minutes : 4^{div}; de 3 à 5 minutes : 3^{div}. E tombe à $0^{volt}{,}05$.

(2) $NaOH + NaCl$. — Un autre essai a été exécuté avec des éléments sans vase poreux, dans lesquels le mélange du chlorure de sodium (vase supérieur) avec la soude (vase bitubulé inférieur) s'accomplissait par l'intermédiaire d'un siphon de verre à robinet.

6 éléments : $E = 1^{volt}{,}80 = 0^{volt}{,}30 \times 6$. R extérieur : 400 ohms.
Circuit fermé : on agite incessamment le liquide du vase inférieur.

Après 2 minutes : 15^{div}; 3 minutes : 9^{div}; 4 minutes : 7^{div};
5 minutes : $7^{div}{,}5$; E final : $0^{volt}{,}90 = 0^{volt}{,}15 \times 6$.

(3) $NaOH + NaCl$. Vases poreux. On ajoute du pyrogallol dans la soude.

6 éléments : $3^{volts}{,}24 = 0^{volt}{,}54 \times 6$. R extérieur : 54000 ohms.

Courant fermé.

Cette fois, l'intensité est à peu près constante.

Après $\frac{1}{4}$ de minute : 69^{div}; 2 minutes : 68^{div}; 3 minutes : $67^{div}{,}3$;
4 minutes : 67^{div}; 5 minutes : $66^{div}{,}5$.

E final : $2^{volts}{,}82 = 0^{volt}{,}47 \times 6$.

En 10 minutes elle remonte à $3^{volts}{,}12$.

On ferme de nouveau le circuit.

Après 1 minute : 66^{div}; 2 minutes : $65^{div}{,}8$; 3 minutes : $65^{div}{,}5$;
4 minutes : 65^{div}.

E final : $2^{volts}{,}58$. Circuit ouvert.

En 1 minute E remonte à $2^{volts}{,}88$.

Dans une troisième série de mesures consécutives, l'intensité répondait à 63^{div} qui n'ont pas varié en 4 minutes. E tombe à $2^{volts}{,}4$.

(4) $NaOH + NaCl$. On ajoute du pyrogallol dans la

soude, de l'eau oxygénée dans le chlorure de sodium.

6 éléments : $4^{volts},74 = 0^{volt},79 \times 6$. R extérieur : 54000 ohms.

Après 1 minute : 89^{div}; 2 minutes : 88^{div}; 3 minutes : $87^{div},2$; 4 minutes : 87^{div}.

E final : $4^{volts},70$.

Ces nombres répondent à une intensité presque constante.

§ 5. — CONSTATATION D'UNE RÉACTION ÉLECTROLYTIQUE EXTÉRIEURE ET APPARENTE.

Arrivons à un autre ordre de questions, dont l'intérêt est considérable : il s'agit de l'action électrolytique extérieure des piles. Il s'agit maintenant d'examiner si des piles constituées par les mélanges d'acides, de bases et de sels, de l'ordre de ceux étudiés dans le présent Mémoire, sont susceptibles d'une action électrolytique extérieure et apparente sensible : je ne dis pas nulle, mais capable de produire un travail chimique extérieur visible, de grandeur appréciable et continuellement reproduit.

Les réactions que je me suis attaché à constater, à cet égard, sont les suivantes :

Décomposition continue de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz dans le voltamètre.

Décomposition de l'eau acidulée avec addition d'un corps susceptible d'absorber l'oxygène, tel que le pyrogallol, le formol, etc.

Décomposition d'un sel neutre, tel que le sulfate de soude, *en acide et base libres.*

Quoique les conditions de ces constatations soient connues, il n'est pas inutile de les préciser ici, en y ajoutant certaines données nouvelles.

On emploie comme voltamètre un verre contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, au dixième par exemple, avec des électrodes courtes et formées par les

extrémités de gros fils de platine, soudés à l'extrémité de tubes de verre recourbés verticalement, les fils étant prolongés de 15^{mm} à 20^{mm} dans l'intérieur du liquide, au lieu d'être coupés au ras du tube, comme on le fait quelquefois : ce sont les électrodes dites *à la Wollaston*. On les maintient aussi rapprochées que possible, afin de rendre presque nulles les résistances du liquide électrolysable, tout en évitant le contact des fils.

Le dégagement de l'hydrogène s'y fait en bulles, non seulement plus nombreuses que celles de l'oxygène, le volume dégagé étant double, mais en même temps plus fines; aussi l'hydrogène apparaît-il souvent un peu plus tôt que l'oxygène. Pour autoriser une conclusion certaine, la production des gaz doit se poursuivre d'une façon continue, et à partir des pôles, dès qu'elle a commencé à se manifester.

Comme contrôle, on sépare les électrodes à la Wollaston, on les agite et on les frotte, de façon à les débarrasser des gaz adhérents; puis on intervertit les pôles du voltamètre, afin de reproduire les effets en sens inverse. Chaque essai, d'ailleurs, doit être prolongé quelques instants, afin de saturer les électrodes avec les gaz qui doivent se dégager à leur surface, mais sans trop attendre, pour ne pas modifier sensiblement la composition générale des milieux dans la pile.

Enfin, pour obtenir des résultats plus sensibles, il convient de répéter les essais avec des électrodes à la Wollaston, plongés au sein de l'acide sulfurique étendu, dans un vase où l'on maintient le vide, à quelques millimètres près, pendant le cours de l'expérience. Ce résultat peut être réalisé en laissant ce vase en communication avec une cloche d'une dizaine de litres, vide d'air et munie d'un manomètre. On quadruple et quintuple ainsi le diamètre des bulles gazeuses. Pour donner une idée de la sensibilité du procédé, disons que le poids du gaz dégagé,

durant la fraction de minute nécessaire pour constater le phénomène, peut être voisin de quelques millionièmes de milligramme; sans cesser cependant de répondre à un dégagement bien visible dans le vide, dégagement continu, observable aux deux pôles.

Le poids même de chacune des fines bulles d'hydrogène visibles peut être évalué au-dessous d'un billionième de milligramme, et même beaucoup plus bas.

Ces essais, dans les cas douteux et surtout quand les forces électromotrices semblaient insuffisantes, ont été poursuivis avec un voltamètre où l'on avait ajouté à l'eau acidulée quelques centimètres cubes d'une solution de pyrogallol, lequel absorbe l'oxygène, qui tend à se produire au pôle positif. Par suite on y manifeste des phénomènes d'électrolyse, avec une force électromotrice moitié moindre environ que celle qui détermine la décomposition de l'eau simplement acidulée, comme il va être établi.

En employant cet agent auxiliaire, et de faibles tensions électriques, l'hydrogène peut se dégager seul à l'état gazeux sur l'un des fils de platine. Dans les cas où l'électrolyse est assez active, l'autre fil se recouvre aussitôt d'un enduit noirâtre, résultant de l'absorption de l'oxygène par le pyrogallol; enduit qui se dissout d'ailleurs dans la liqueur par l'effet de l'agitation. Mais, dans les cas où l'action est trop lente, cet enduit n'apparaît pas. Quand la force électromotrice est accrue au delà d'une certaine limite, une portion de l'oxygène peut se dégager simultanément à l'état libre.

Pour bien définir ces effets il est utile de se tenir en garde, lorsqu'on opère dans le vide, surtout avec le pyrogallol, contre certains indices de sursaturation gazeuse susceptibles de se manifester sous l'influence des chocs et secousses brusques. A cette fin, il est essentiel d'attendre que tous les gaz dissous sous la pression normale aient été

dégagés par l'effet d'une pression réduite; puis de constater la localisation et la continuité du dégagement gazeux d'hydrogène au pôle négatif, enfin de vérifier que, lorsque l'on renverse les pôles, cette localisation est également intervertie. Dans tous les cas le phénomène doit être continu.

Définissons plus exactement les forces électromotrices mises en jeu dans de semblables essais.

On sait qu'un élément Daniell (zinc-cuivre) vaut $1^{volt},06$ à $1^{volt},12$, suivant les conditions de température et de concentration (25^{Cal} à 26^{Cal}).

Un élément zinc-cadmium vaut : $0^{volt},35$ ($8^{Cal},2$);

Un élément zinc-platine platiné (dans l'acide sulfurique étendu) vaut : $0^{volt},80$ (19^{Cal}). Or :

1° La décomposition de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz aux deux pôles, n'a pas eu lieu, même dans le vide, avec 1 ZnPt + 2 ZnCd, soit $1^{volt},50$;

Mais elle a été manifeste, dès la pression $0^{m},76$, avec 2 ZnPt, soit $1^{volt},60$. Ces données sont conformes aux faits connus, ainsi qu'à la chaleur de formation de l'eau, $34^{Cal},5$; laquelle règle approximativement la force électromotrice de décomposition.

2° La décomposition de l'eau acidulée et additionnée de pyrogallol a lieu avec dégagement d'hydrogène au pôle négatif seul avec 1 Daniell ($1^{volt},06$), avec 3 ZnCd ($1^{volt},05$) et avec 1 ZnPt ($0^{volt},80$).

Mais elle n'a pas eu lieu avec 2 ZnCd ($0^{volt},70$). Elle exige donc une force électromotrice correspondant à 18^{Cal} environ.

Les mêmes limites ont été trouvées en employant le formol, au lieu de pyrogallol.

La décomposition du sulfate de soude en acide et base peut être constatée à l'aide d'un petit tube en U, d'une capacité voisine de 4^{cm^3} à 5^{cm^3}, dont les deux branches, juxtaposées

et soudées entre elles, communiquent largement, un peu au-dessus de leur extrémité inférieure, par un orifice très court, circulaire, d'nn diamètre de 2^{mm} à 3^{mm}. La liqueur doit avoir été teintée à l'avance, légèrement, d'une façon uniforme, à l'aide de quelques gouttes de tournesol limite. On y plonge deux lames de platine comme électrodes. Au bout de peu d'instants, ou de quelques minutes, on reconnaît, s'il y a lieu, que la liqueur est devenue rouge dans l'une des branches, bleue dans l'autre. Ce caractère se manifeste nettement pour des poids de matière répondant à un millième de milligramme d'acide libre. Il est peut-être encore plus sensible que l'apparition des gaz dans les électrodes à la Wollaston; surtout si l'on prolonge les actions, en raison de cette possibilité de poursuivre l'expérience pendant 10 minutes à 15 minutes; tandis que durant une action si lente les traces de gaz produites simultanément dans le liquide électrolysé se dissiperaient à mesure par diffusion, sans devenir manifestes.

On peut également provoquer l'électrolyse du sulfate de soude à l'aide de forces électromotrices plus faibles, en ajoutant à l'avance, dans la totalité de la dissolution de sulfate de soude, quelques gouttes d'une solution de pyrogallol; les teintes des deux branches, d'ailleurs, ne sont pas alors les mêmes que sans pyrogallol et le virage est un peu moins sensible. Un seul élément Daniell suffit pour le manifester.

En opérant avec les précautions qui viennent d'être décrites, on réussit à mettre en évidence des traces à peine perceptibles d'électrolyse.

§ 6. — Analyse des produits contenus dans les piles pendant le cours de leur fonctionnement.

Cette analyse a pour but de déterminer la relation qui existait, au cours du fonctionnement des piles, entre l'énergie chimique et l'énergie électrique développées au

sein de ces piles. Soit, par exemple, une pile constituée par l'opposition de la soude à l'acide sulfurique, au moyen d'un vase poreux. Au début, on pèse séparément le vase extérieur et le vase poreux, à $0^{g},1$ près; on remplit les deux vases séparément, le vase extérieur contenant 250^{cm^3} d'acide sulfurique étendu ($SO^4H^2 = 10^l$), c'est-à-dire $2^{g},45$ SO^4H^2; et le vase intérieur, 50^{cm^3} de soude étendue ($NaOH = 5^l$), c'est-à-dire $0^{g},400$ NaOH. La densité des deux liqueurs étant connue, et au besoin mesurée au densimètre, on connaît les poids mis en œuvre. Une partie des 50^{cm^3} intérieurs, un quart environ (13^{g} à 14^{g}, en sus du poids du vase, d'après essai direct), est imbibée dans les parois du vase. On immerge le vase poreux, rempli de liquide alcalin au préalable, dans le vase extérieur, rempli de liquide acide. La combinaison de l'acide et de l'alcali s'effectue principalement dans l'épaisseur du vase poreux, où se forme d'abord le sulfate de soude. Mais peu à peu une partie de ce sel se dilue dans l'acide sulfurique, en constituant un sulfate avec grand excès d'acide; tandis qu'une autre portion pénètre dans le vase poreux, formant un mélange de sulfate de soude et de soude libre. L'étude exacte de la réaction peut et doit être faite dans deux conditions différentes, savoir :

1° Sans fermer le circuit, c'est-à-dire en étudiant seulement les effets de l'osmose ordinaire, cela à des périodes successives;

2° Avant de fermer le circuit de la pile, et au moment où on le rouvre au bout d'un intervalle de temps donné.

Pour opérer en toute rigueur, il convient de disposer un certain nombre d'éléments semblables, et d'en enlever un pour chaque analyse, cette analyse devant être exécutée de la façon suivante. Dans tous les cas, on doit analyser séparément :

1° Le liquide du vase extérieur;

2° Le liquide renfermé dans la capacité du vase poreux;

3° Le liquide imbibé dans le vase poreux;

en prenant le soin de mesurer exactement chacune de ces trois fractions.

A cette fin, on enlève d'abord le vase poreux intérieur et on le laisse égoutter pendant 2 ou 3 minutes, au-dessus du vase extérieur; puis on en déverse le contenu dans une éprouvette graduée, ce contenu étant d'ordinaire inférieur aux 50^{cm^3} initiaux, à cause de l'imbibition. Si le liquide imbibé répondait uniquement au liquide initial, ce contenu devrait être réduit par là à 36^{cm^3} ou 37^{cm^3}. En réalité, il est notablement plus fort, parce que l'acide a pénétré pour son propre compte. Quoi qu'il en soit, on pèse à mesure et séparément, toujours à $0^g,1$ près, le vase poreux (déposé sur une soucoupe tarée) tout imbibé de liquide, l'éprouvette graduée et le vase extérieur : ce qui fait connaître les poids de liquide correspondant à ces trois fractions de matière.

1° et 2° *Analyse des liquides extérieur et intérieur.* — On détermine au densimètre la densité des deux liquides libres, liquides dont le poids total est connu, ce qui en donne le volume, et l'on mesure, sur une fraction connue, soit 50^{cm^3} pour le vase extérieur, 10^{cm^3} pour le vase intérieur, le titre acide de l'un des liquides et le titre alcalin de l'autre. Si l'expérience a été suffisamment prolongée, les deux liqueurs sont acides.

Sur une autre fraction des liqueurs acides, on détermine, par évaporation et calcination opérées avec les précautions connues pour éliminer l'excès d'acide, le poids du sulfate de soude neutre qu'elle renferme. Ce dosage, joint au titrage alcalimétrique, donne le rapport entre l'acide et l'alcali.

Les pesées ci-dessus permettent de calculer exactement les poids de ces deux composants dans le liquide du vase extérieur.

Cependant, sur une autre fraction de la liqueur alcaline, on ajoute un petit excès d'acide chlorhydrique étendu

et l'on dose l'acide sulfurique dans la liqueur. Ce dosage, joint à celui de l'alcali, permet de calculer le rapport entre l'acide et l'alcali dans le liquide du vase poreux, et les pesées ci-dessus indiquent en définitive le poids des deux composants dans le liquide du vase intérieur.

Observons ici que, si l'expérience a été prolongée, une fraction de cet alcali peut avoir été changée en carbonate aux dépens de l'acide carbonique de l'air; fraction d'ailleurs qui n'est pas très considérable, si l'on a soin de clore même grossièrement le vase poreux. Cette complication n'existe d'ailleurs que lorsqu'on emploie des liqueurs alcalines.

3° *Analyse du contenu imbibé dans le vase poreux.* — Reste à examiner le contenu imbibé dans le vase poreux. Le poids en est connu, d'après les mesures précédentes. On dépose ce vase dans un vase cylindrique rempli d'eau distillée, 250^{cm^3} par exemple; on recouvre le tout; on laisse digérer pendant 1 ou 2 heures; on décante l'eau intérieure et extérieure au vase poreux; on répète quatre ou cinq fois cette double opération, ce qui enlève sensiblement la totalité du liquide imbibé à l'origine.

Ce liquide offre une réaction acide. On y dose sur une fraction : d'une part, l'acide sulfurique total, au moyen du sulfate de baryte, et, d'autre part, le sulfate de soude par évaporation à sec, etc.

En suivant la marche qui vient d'être décrite, on établit, en toute rigueur, la relation entre l'énergie chimique et l'énergie électrique correspondante.

Toutefois, on peut procéder d'une façon plus simple au début des expériences, en se bornant à déterminer la perte du titre alcalin du liquide intérieur du vase poreux, perte presque insensible au bout de quelques minutes, et très faible même au bout de 1 heure. Au bout de ce temps, en effet, le titre alcalin, dans une expérience, avait baissé seulement de sept centièmes, soit $0^{g},028$ NaOH neutralisée.

Comme exemple d'une expérience complète, je me bornerai à transcrire les résultats suivants, qui constituent le bilan final d'une expérience, après 44 heures de réaction, tant en circuit fermé qu'en circuit ouvert.

État initial.

		SO^4H^2.	NaOH.
Vase extérieur...	250cm³	2g,45	0
Verre intérieur et vase poreux...	50cm³	0	0g,400

État final.

		SO^4H^2		NaOH combinée entièrement.
		libre.	combiné.	
	cm³	g	g	g
Vase extérieur........	243	1,73	0,26	0,200
Vase intérieur.........	43	0,07	0,23	0,170
Parois du vase poreux..	14	0,12	0,04	0,030
		1,92	0,53	0,400
		2,45		

Pour juger de la répartition des composants dans les trois liquides, il convient de rapporter ces chiffres à 10cm³ de chacun d'eux :

	SO^4H^2		NaOH combinée.
	libre.	combiné.	
Vase extérieur...........	0,071	0,011	0,083
Vase intérieur...........	0,016	0,053	0,040
Parois du vase poreux....	0,086	0,029	0,021

On voit qu'au bout de ce temps nous sommes encore éloignés d'une répartition uniforme, le vase extérieur contenant un excès considérable d'acide libre, tandis que dans le vase intérieur l'acide combiné domine.

J'ai cru utile de donner ces types d'analyse, que l'emploi du vase poreux complique beaucoup. Il est clair que, lorsqu'on supprime le vase poreux dans les piles, la marche de l'analyse devient beaucoup plus simple.

RECHERCHES SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR LA LIMITE D'INTENSITÉ DU COURANT D'UNE PILE QUI CORRESPOND A LA MANIFESTATION D'UN DÉBIT ÉLECTROLYTIQUE APPARENT DANS UN VOLTAMÈTRE.

En même temps que l'on détermine l'intensité du courant produit par une pile, il convient de comparer la grandeur de cette intensité avec la valeur limite susceptible de fournir un débit électrolytique *apparent,* c'est-à-dire tel que les produits de l'électrolyse ne soient pas dissimulés par les phénomènes de diffusion, polarisation et autres.

A cette fin, je vais d'abord examiner le débit d'une pile bien définie, et à force électromotrice constante, à savoir celle d'une pile constituée par des éléments Daniell. On sait que 2 éléments Daniell décomposent l'eau acidulée par l'acide sulfurique, avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène, dans un voltamètre, la pile ayant une force électromotrice égale à $2^{\text{volts}},2$ et la force contre-électromotrice du voltamètre une valeur un peu inférieure à $1^{\text{volt}},6$ (p. 183). Cette dernière sera diminuée, si l'on place dans le voltamètre une substance susceptible d'absorber l'oxygène, le pyrogallol par exemple; la force contre-électromotrice se trouvant alors réduite vers $0^{\text{volt}},8$, d'après mes essais (p. 184) : ce qui permet de constater un dégagement d'hydrogène visible avec un seul élément Daniell. On opère avec un voltamètre dont les deux pôles sont constitués par des fils de platine, gros et courts, très rapprochés (*voir* p. 181).

La résistance du voltamètre est très faible dans ces

conditions, et l'on sait d'ailleurs que la résistance intérieure d'un élément Daniell ordinaire est voisine de 1 à 2 ohms.

Ceci admis, je dispose une pile de deux éléments Daniell; j'interpose sur le trajet du courant une résistance métallique connue, extérieure à la pile; puis je fais croître cette résistance jusqu'au point où le dégagement gazeux cesse d'être visible.

On peut, au contraire, débuter par une résistance trop forte et la diminuer jusqu'au point où le dégagement gazeux apparaît.

Dans tous les cas, après avoir fermé le courant, on attend quelques minutes, afin de permettre la saturation des électrodes de platine du voltamètre, électrodes dont le volume et la surface sont très petits. Puis on observe avec une loupe les dégagements gazeux, lesquels partent de préférence au point où les fils de platine sortent du tube de verre dans lequel ils sont soudés. Les déterminations de la limite sont d'ailleurs seulement approximatives, comme toute mesure relative au début d'un phénomène.

J'ai opéré, en faisant varier la concentration de l'acide du voltamètre, la pression de l'atmosphère gazeuse superposée (atmosphère constituée par l'air atmosphérique); j'ai fait également varier les proportions relatives d'acide et de pyrogallol, dans les expériences exécutées en présence de cet absorbant de l'oxygène.

Enfin, j'ai fait varier la force électromotrice qui détermine l'électrolyse dans le voltamètre, depuis des valeurs limites, telles que $0^{\text{volt}},03$, jusqu'à des valeurs voisines de 6 volts : les résistances nécessaires pour atteindre le point limite ont varié, suivant les cas, jusqu'à un million de ohms.

J'admettrai que, dans les conditions de mes expériences, l'atmosphère gazeuse des vases agit sur la surface supérieure du liquide qu'ils renferment, comme l'air dans les

expériences ordinaires d'ébullition d'un liquide homogène ou d'une dissolution, c'est-à-dire par sa pression plutôt que par sa composition chimique (*voir* p. 208).

I. — Acide sulfurique étendu seul.

I. *Pression variable.* — En opérant sous la *pression atmosphérique,* à une température voisine de 15° (2 Daniells), j'ai constaté que des indices douteux de dégagement gazeux se manifestent avec une résistance de 7000 ohms. Vers 3000 ohms, on aperçoit une électrolyse continue lente. A 2000 ohms, le phénomène devient très net.

D'après ces chiffres, la différence des forces électromotrices de la pile et du voltamètre étant : $2,2 - 1,6 = 0^{\text{volt}},6$, l'intensité est représentée par $I = 0^{\text{amp}},0003$, pour 2000 ohms. Ce qui répond à un débit de $0^{\text{mg}},000187$ d'hydrogène par minute.

En diminuant la pression, les bulles, répondant à un même poids d'hydrogène, deviennent de plus en plus grosses et par conséquent plus visibles. C'est ce que la théorie indique et que l'on observe. En effet, une bulle renfermant un même poids de gaz offre, sous la pression de $0^{\text{m}},005$, un diamètre cinq fois aussi grand environ que sous la pression atmosphérique : ce qui en accroît singulièrement la visibilité et l'aptitude à rompre la cohésion du liquide. Aussi aperçoit-on alors des bulles qui répondent à un poids beaucoup plus petit.

En répétant l'expérience avec un voltamètre disposé dans un vase où la pression était réduite à $0^{\text{m}},005$, soit à $\frac{1}{152}$ de la pression normale, et en opérant toujours avec 2 éléments Daniell, dont le circuit est fermé sur un voltamètre à acide sulfurique étendu, j'ai observé qu'aucun gaz n'est visible, la résistance extérieure variant de 100000 ohms à 40000 ohms. Vers 40000 ohms, dégagement lent d'hydrogène, visible au pôle négatif. En coupant le circuit, ce dégagement cesse; ce qui est un

contrôle nécessaire. A 30000 ohms, dégagement gazeux net aux deux pôles.

D'après les chiffres ci-dessus, en opérant sous une pression réduite au cent-cinquantième environ de la pression normale, le débit d'hydrogène en 1 minute commence à se manifester lentement sous une résistance de 40000 ohms. Cette valeur répond à $I = 0^{amp},000015$; c'est-à-dire, par minute, à un poids d'hydrogène voisin de $0^{mg},000010$;

Avec 30000 ohms, $0^{mg},000014$; soit, vers la limite, 1 à 2 cent-millièmes de milligramme.

Le volume de la bulle, estimé en fraction de centimètre cube, répond à des valeurs numériques 11 fois plus considérables, d'après la densité connue de l'hydrogène.

Le Tableau suivant résume toutes les observations faites sous différentes pressions.

L'acide sulfurique du voltamètre renfermait 106^g d'acide SO^4H^3 par litre. — On indique la résistance extérieure R.

Pression.	Électrolyse nette.	Électrolyse lente.	Indices d'électrolyse.
m	ohms	ohms	ohms
0,760	2000	3000	7000 ?
0,250	10000	20000	30000
0,050	20000	30000	40000
0,005	30000	40000	»

D'après ces chiffres, la limite de pression à laquelle le dégagement gazeux est net répond à une résistance extérieure d'autant plus considérable que la pression est moindre; conformément à ce que l'on pouvait prévoir. L'étendue des variations est très notable; soit 1 à 15 dans les essais actuels, la pression ayant varié de 1 à 152, c'est-à-dire dans une étendue dix fois plus considérable; mais les termes intermédiaires ne sont pas proportionnels.

Ce sont là, d'ailleurs, je le répète, des indications plutôt que des mesures; attendu que la détermination de ces limites ne comporte pas une grande précision, confor-

mément aux observations faites dans la plupart des cas de sursaturation gazeuse, ce qui est la condition actuelle. La limite de résistance la plus élevée, relative aux indices d'électrolyse, est surtout incertaine.

Ces remarques et réserves étant faites, donnons le calcul des limites d'intensité et du débit d'hydrogène, évaluées d'après les résistances ci-dessus.

La différence des forces électromotrices de la pile employée et du voltamètre étant $2^{volts},24 - 1^{volt},6 = 0^{volt},64$, les limites de l'intensité i et du dégagement d'hydrogène h (par minute) seront les suivantes, pour $t = 20°$.

		Electrolyse nette.	Electrolyse lente.
Pression $0^m,760$...	i	$= 0^{amp},0003$ (¹)	...0,0002 (²)
	h	$= 0^{mg},00019$	...0,00013
» 0,250...	i	$= 0^{amp},00006$ (¹)	...0,000032
	h	$= 0^{mg},000037$ (¹)	...0,000019
» 0,050...	i	$= 0^{amp},00003$	...0,00002
	h	$= 0^{mg},000019$	...0,000015
» 0,005...	i	$= 0^{amp},000021$	...0,000013
	h	$= 0^{mg},000014$	...0,000010

2. *Acide sulfurique seul. — Concentration variable.* — Sous la pression $0^m,760$: $t = 21°$. 2 Daniells.

	Electrolyse.	Résistance extérieure.	Intensité.	Hydrogène par minute.
		ohms	amp	mg
Acide renfermant par litre 307^g......	nette	2000 (³)	0,00032	...0,00019
	lente	3000	0,00021	...0,00013
Acide renfermant par litre 106^g......	nette	2000	0,0003	...0,00019
	lente	3000	0,0002	...0,00013
	indices?	7000	0,0001	...0,00005
Acide renfermant par litre 1^g........	nette	1000 (³)	0,00064	...0,00038
	lente	3000 (⁴)	0,00021	...0,00013

(¹) Gaz aux deux pôles ($H^2 + O$).

(²) Gaz surtout au pôle + (H^2).

(³) Gaz aux deux pôles ($H^2 + O$).

(⁴) Gaz surtout au pôle + (H^2).

On voit que la concentration entre 200^g et 100^g d'acide n'influe guère sur les limites. Dans une liqueur très étendue, cependant, le dégagement cesse de se produire avec une résistance notablement plus faible. Ceci doit tenir plutôt à un changement dans la cohésion du liquide que dans la conductibilité. En effet, les résistances spécifiques des dissolutions d'acide sulfurique, déduites par le calcul des conductibilités mesurées par M. Bouty, répondraient, vers 18° à 20°, aux valeurs suivantes :

$r = 2^{ohms},48$ pour la solution à 1^g par litre
$r = 2^{ohms},64$ » » 94^g »

Elles varient rapidement avec la température. Toutes ces résistances sont d'ailleurs à peu près négligeables vis-à-vis des résistances extérieures mises en jeu dans les présentes expériences.

Donnons encore une expérience exécutée en électrolysant une dissolution de soude ($20^g NaOH = 1^l$) dans le voltamètre, sous la pression $0^m,760$. On opère avec 2 Daniells.

	Électrolyse nette.	Électrolyse lente.	Indices.
Résistance........	500^{ohms}	1000^{ohms}	5000^{ohms}
Intensité............	$0^{amp},0012$	$0^{amp},0006$	$0^{amp},00012$
Hydrogène par minute.	$0^{mg},0008$	$0^{mg},0004$	$0^{mg},00008$

La résistance spécifique d'une solution de soude renfermant 25^g au litre, d'après les nombres de Kohlrausch, répondrait à $9^{ohms},3$, à 18°. Ici l'accroissement de résistance spécifique correspond à l'abaissement de la limite.

3. *Acide sulfurique seul. — Force électromotrice déterminante variable.*

La force électromotrice qui détermine une électrolyse *continue* dans un voltamètre est, comme on sait, la différence entre la force électromotrice de la pile et la force

contre-électromotrice du voltamètre, laquelle est voisine de $1^{volt},6$, soit $E_1 = E - 1,6$.

J'ai fait varier cette force électromotrice déterminante depuis celle qui répond à 6 Daniells jusqu'à 2 Daniells, soit E_1 depuis 5^{volts} jusqu'à $0^{volt},6$.

Au cours des expériences relatées dans le 7e Mémoire, faites avec des éléments de pile différents, E_1 a même été réduit jusqu'à une valeur voisine de $0^{volt},1$.

En ce moment je donne seulement les résultats obtenus par les éléments Daniell, sous deux pressions différentes.

1° Sous la pression normale $0^{m},760$:

	Électrolyse.	Résistance extérieure.	Intensité limite.	Hydrogène par minute.
		ohms	amp	mg
2 Daniells $E_1 = 0^{volt},6$	nette..	2000	0,00030	0,00019
	lente..	3000 à 4000	0,00020 à 0,00015	0,00012 à 0,00010
6 Daniells $E_1 = 5^{volts},0$	nette..	20000	0,00025	0,00015
	lente..	30000	0,00017	0,00010

2° Sous la pression $0^{m},008$:

	Électrolyse.	Résistance extérieure.	Intensité limite.	Hydrogène par minute.
		ohms	amp	mg
2 Daniells $E_1 = 0^{volt},6$	nette..	30000	0,000020	0,000012
	lente..	50000	0,000012	0,000007
6 Daniells $E_1 = 5^{volts},0$	nette..	200000	0,000025	0,000015
	lente..	500000	0,000010	0,000006

On peut admettre que la limite, sous une pression donnée, est sensiblement la même, c'est-à-dire indépendante de la force électromotrice déterminante. Ce résultat est d'ailleurs conforme à la théorie.

II. — Acide sulfurique étendu avec addition de pyrogallol.

Voici maintenant les expériences exécutées avec l'acide sulfurique étendu additionné de pyrogallol dans le voltamètre. On a opéré avec 1 Daniell.

1. *Pression variable.*

Acide sulfurique SO^4H^2. 106g par litre, renfermant en outre pyrogallol ($C^6H^6O^3$. 10g); $t = 20°$.

	Électrolyse.	Résistance extérieure.	Intensité i'.	Hydrogène par minute.
		ohms	amp	mg
Pression 0m,760	nette.....	2000	0,00016	0,00010
	lente.....	4000 à 5000	0,00008 à 0,00006	0,00005 à 0,00004
» 0,250	nette.....	8000	0,00004	0,000025
	lente.....	10000	0,000032	0,000019
» 0,050	nette.....	10000	0,000032	0,000019
	lente.....	20000	0,000016	0,000010
	indices...	40000	»	»
» 0,005	nette.....	30000	0,000011	0,000006
	lente.....	50000	0,0000064	0,0000038
	indices...	80000	»	»

D'après ces nombres, la limite de pression pour laquelle le dégagement gazeux est net répond à une résistance extérieure d'autant plus considérable que la pression est moindre, de même qu'avec l'acide sulfurique sans pyrogallol. Les intensités limites avec le pyrogallol sont environ la moitié de celles que l'on observe sans pyrogallol; conformément à la relation des forces électromotrices nécessaires, soit $2,2 - 1,6 = 0^{volt},6$ avec le voltamètre à acide seul, actionné par 2 Daniells, et $1,1 - 0,8 = 0^{volt},3$ avec le voltamètre à pyrogallol, actionné par un seul Daniell.

2. *Acide sulfurique et pyrogallol. — Concentration variable.* — Sous la pression $0^m,760$; 1 Daniell; $t = 21°$.

1° Acide SO^4H^2 : 307g par litre.

		Électrolyse.	Résistance extérieure.	i' intensité.	Hydrogène par minute.
	gr		ohms	amp	mg
Pyrogallol	50...	nette	5000	0,000064	0,000038
	50...	lente	10000	0,000032	0,000019
	50...	indices	20000	»	»
Pyrogallol	10...	nette	5000	0,000064	0,000038
	10...	lente	10000	0,000032	0,000019
	10...	indices	20000	»	»

Les résultats sont à peu près identiques; le pyrogallol n'agissant que pour absorber l'oxygène, et se trouvant en excès.

2° Acide SO^4H^2 : 106g par litre.

		Electrolyse.	Résistance extérieure.	i' intensité.	Hydrogène par minute.
	gr		ohms	amp	mg
Pyrogallol	10...	nette	2000	0,00016	0,00010
	10...	lente	5000	0,00006	0,00004
	10...	indices	8000	»	»

La sensibilité paraît moindre avec cette proportion d'acide.

3° Acide SO^4H^2 : 1g par litre.

		Electrolyse.	Résistance extérieure.	i' intensité.	Hydrogène par minute.
	gr		ohms	amp	mg
Pyrogallol	10...	nette	1000	0,00032	0,00019
	10...	lente	2000	0,00016	0,00038
	10...	indices	6000	0,00005	0,00003

4° Acide : 1g par litre.

		Electrolyse.	Résistance extérieure.	i' intensité.	Hydrogène par minute.
	gr		ohms	amp	mg
Pyrogallol	100..	nette	500	0,0006	0,0004
	100..	lente	2000	0,00016	0,00010
	100..	indices	5000	»	»

L'électrolyse se fait de moins en moins nettement sous une résistance donnée, lorsque l'excès de pyrogallol devient énorme : la présence de ce composé modifie sans doute la cohésion du liquide, et par suite la facilité du dégagement des bulles.

3. *Acide sulfurique et pyrogallol. — Force électromotrice déterminante variable.*

J'ai fait varier cette force depuis la valeur répondant à 6 Daniells jusqu'à 1 Daniell, soit E_1 depuis $5^{volts},8$ jusqu'à $0^{volt},03$.

Au cours des expériences du septième Mémoire, faites avec des éléments de pile différents, E_1 a été réduit jusqu'à $0^{volt},03$.

En ce moment, je donne seulement les résultats obtenus avec les éléments Daniell sous deux pressions différentes.

1° Sous la pression normale $0^{m},760$:

	Électrolyse.	Résistance extérieure.	Intensité limite.	Hydrogène par minute.
		ohms	amp	mg
1 Daniell	nette...	2000	0,00016	0,00010
$E_1 = 0^{volt},3$	lente...	4000	0,00008	0,00005
6 Daniells	nette...	40000	0,00015	0,00009
$E_1 = 5^{volts},8$	lente...	50000	0,00012	0,00007

2° Sous la pression $0^{m},005$:

	Électrolyse.	Résistance extérieure.	Intensité limite.	Hydrogène par minute.
		ohms	amp	mg
1 Daniell	nette...	30000	0,000010	0,000006
$E_1 = 0^{volt},3$	lente...	50000	0,000006	0,000004
6 Daniells	nette...	500000	0,000012	0,000007
$E_1 = 5^{volts},8$	lente...	800000	0,000007	0,000004

L'intensité limite est sensiblement la même avec 1 et 6 Daniells sous une même pression; ce qui concorde avec le résultat obtenu sans pyrogallol dans le voltamètre.

III. — Expérience sur une très faible force électromotrice.

Les expériences précédentes sur la relation qui existe entre l'intensité des courants voltaïques et la limite de manifestation de leur débit électrolytique ont été contrôlées avec des piles de composition différente des éléments Daniell et spécialement avec quelques-unes dont la force électromotrice ne surpassait que de très petites quantités la force contre-électromotrice du voltamètre.

Je citerai notamment les expériences exécutées avec les éléments d'une pile dans laquelle le vase poreux intérieur renfermait 50^{cm^3} de soude ($NaOH = 5^{l}$), additionnée d'un cinquième de son volume de pyrogallol ($C^6H^6O^3 = 5^{l}$);

tandis que le vase extérieur contenait 250^{cm^3} de chlorure de sodium ($NaCl = 5^l$), additionné d'un cinquième de son volume d'eau oxygénée ($H^2O^2 = 5^l$). Les résultats numériques de cet essai sont exposés en détail dans le septième Mémoire. Ils ont montré que les valeurs précédentes se vérifient également, dans le cas du voltamètre à acide sulfurique, avec une pile telle que la force électromotrice déterminante de réaction était voisine de $0^{volt},10$; et, dans le cas du voltamètre à acide sulfurique additionné de pyrogallol, avec une pile telle que la force électromotrice déterminante de réaction était égale à $0^{volt},03$, c'est-à-dire très petite.

Tels sont les faits observés. Assurément, il serait fort inexact de prétendre qu'au-dessous de ces limites il n'y ait plus d'électrolyse; mais c'est le terme au-dessous duquel, dans les conditions où j'ai opéré, les gaz produits demeurent dissous. Si l'on prolonge la réaction, ils se diffusent sans manifestation apparente dans les espaces ambiants; ou peut-être s'y recombinent-ils peu à peu, par l'effet de la polarisation.

En abaissant davantage la pression, on irait sans nul doute plus loin.

En somme, et j'insiste, l'absence de résultat chimique apparent, avec certaines des piles à deux liquides que j'ai étudiées, piles dont les forces électromotrices peuvent être agrandies en fait, en augmentant le nombre des éléments jusqu'à des limites très supérieures à celles qui produisent une électrolyse visible sous de faibles résistances extérieures; cette absence, dis-je, s'explique par les mesures qui viennent d'être prises avec des éléments Daniell. Elle doit être attribuée à la résistance intérieure du genre de piles à deux liquides que j'ai étudiées, résistance résultant surtout des phénomènes de polarisation. On doit attribuer sans doute aussi quelque rôle à la lenteur des réactions

qui déterminent la force électromotrice, par suite du mélange très lent des liqueurs à travers le vase poreux; car il résulte de cette lenteur du mélange que l'intensité des réactions chimiques peut être insuffisante, le travail voltaïque qu'elles déterminent dans un temps donné étant trop minime pour compenser les effets attribuables, soit à la déperdition lente des gaz émis par les électrolyses dans l'atmosphère superposée, soit au transport des ions vers leurs électrodes et à leur recombinaison par transport et diffusion des corps dissous, c'est-à-dire à la polarisation et aux forces contre-électromotrices qu'elle développe. Dans la détermination de ces limites de manifestation de l'électrolyse, il n'y a pas une question de théorie électrique, mais une question de fait.

Observons ici, pour bien définir les résultats présents, que s'il est vrai qu'un courant électrique, si faible qu'il soit, traverse toujours un liquide conducteur, il paraît cependant, — comme je l'ai établi par mes recherches sur la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène avec le platine ([1]), métal susceptible d'être employé comme électrode dans les piles; — il paraît, dis-je, que l'*énergie chimique nécessaire est*, en réalité, *toujours présente pour commencer l'action*, mais *non pour l'entretenir :* distinction capitale. En effet, l'énergie voltaïque ne saurait donner lieu à une électrolyse extérieure continue, que si elle est entretenue par une réaction intérieure, également continue et susceptible de maintenir une force électromotrice dont la valeur surpasse une certaine limite ([2]). Autrement le renouvellement d'énergie, attribuable aux phénomènes de diffusion et analogues, est trop petit pour donner lieu à un travail électrolytique continu et manifeste; tandis que les actions de contact sont au contraire suffisantes pour établir une différence de potentiel entre les deux piles.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e s., t. XXX, p. 537, 1883.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e s., t. XXVII, 1882, p. 103.

Sans insister davantage à cet égard, bornons-nous à relever quelques chiffres, applicables à l'électrolyse de l'acide sulfurique au dixième dans le voltamètre ; il s'agit des poids d'hydrogène dégagés en une minute, lorsqu'on opère vers les limites d'électrolyse nettement visibles.

		Voltamètre avec acide seul.		Le même acide avec pyrogallol.
		mg		mg
Pression : $0^m,760$...	Net...	0,00019	Net...	0,00010
	Lent..	0,00013	Lent..	0,00004
» $0^m,005$...	Net...	0,000014	Net...	0,000006
	Lent..	0,000010	Lent..	0,0000038

Ces chiffres montrent le degré de sensibilité du mode de détermination employé pour vérifier l'existence d'un débit électrolytique appréciable : ils nous serviront de termes de comparaison.

Entrons maintenant dans quelques détails plus circonstanciés, afin de bien établir la théorie des nouvelles piles que j'ai étudiées et la concordance entre le calcul et l'observation, relativement à leur débit électrolytique. Soit λ le poids limite d'hydrogène susceptible d'être manifesté très nettement au bout d'une minute dans le voltamètre, sous une pression donnée [1], λ_1 et λ'_1 se rapportant à l'acide sulfurique étendu sous les pressions $0^{mm},760$ et $0^{mm},005$. Nous rappellerons que l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu exige une force électromotrice voisine de $1^{volt},6$; tandis que λ_2 et λ'_2 se rapportent à cet acide additionné de pyrogallol, système dont l'électrolyse exige une force électromotrice voisine de $0^{volt},8$.

Soit l'intensité du courant définie par une division de l'échelle du galvanomètre dans les conditions indiquées à

(1) La limite relative au début du phénomène est difficile à préciser; elle serait à peu près deux fois plus faible, d'après quelques essais.

la page 173 :

$$I = \frac{1 \text{ ampère}}{2000000};$$

Pour n divisions, $I = \frac{n \text{ ampères}}{2000000}$;

Le poids théorique de l'hydrogène mis en liberté pendant 1 minute sera $\frac{n \times 0^{mg},62}{2000000}$.

Soient encore ε^{volt} la force électromotrice d'un élément de pile, et $N\varepsilon^{volt}$ celle de N éléments, mesurée au moment où l'intensité du courant qu'ils développent est représentée par n divisions de l'échelle; sous une résistance extérieure de R ohms.

Cherchons quelle est la relation entre les valeurs mesurées, de façon à voir si l'on peut en déduire le nombre minimum d'éléments susceptible de produire un débit électrolytique très nettement appréciable.

i étant l'intensité du courant que produit l'électrolyse dans le voltamètre à acide sulfurique étendu, et ρ la résistance totale du circuit, pile et voltamètre compris, on a la relation connue

$$i = \frac{N\varepsilon - 1,6}{\rho};$$

avec addition de pyrogallol dans le voltamètre :

$$i' = \frac{N\varepsilon - 0,8}{\rho}.$$

La résistance du voltamètre étant négligeable par rapport à celle de la pile, dans les conditions de l'opération, ρ se réduit à la résistance intérieure de la pile; en admettant que celle-ci soit la même pendant l'électrolyse que pendant les mesures de l'intensité I du courant, sans que le voltamètre existe dans le circuit. Dès lors, on aurait

$$N\varepsilon = I(R + \rho); \qquad \rho = \frac{N\varepsilon}{I} - R,$$

et par conséquent

$$i = \frac{N\varepsilon - 1,6}{\frac{N\varepsilon}{I} - R} = \frac{N\varepsilon - 1,6}{\frac{2\,000\,000\,N\varepsilon}{n} - R}.$$

En remplaçant 1,6 par 0,8, on a la valeur de i'.

L'intensité i étant exprimée en ampères, il suffira de multiplier le nombre obtenu par 0,62 pour obtenir le poids de l'hydrogène susceptible d'être dégagé pendant 1 minute et de le comparer avec la limite λ.

Quant à la relation qui existe entre la force électromotrice de la pile et le nombre de ses éléments, reportons-nous à la formule

$$I = \frac{N\varepsilon}{\rho + R}.$$

Si nous admettons ε constant et ρ proportionnel au nombre d'éléments N,

$$\frac{\rho}{N} = K,$$

cette relation devient

$$I = \frac{\varepsilon}{K + \frac{R}{N}}.$$

Il en résulterait que l'intensité I doit augmenter avec le nombre d'éléments. Mais cette conclusion est subordonnée à la constance de ε : constance qui n'existe pas nécessairement, en raison de la polarisation. Suivant que ε diminuera plus ou moins vite, pendant que le circuit est fermé, I pourra donc rester à peu près constant, ou tendre vers un maximum; lequel s'abaisserait quand le nombre des éléments augmentera. Il en sera de même de

$$i = \frac{N\varepsilon - 1,6}{KN} = \frac{\varepsilon - \frac{1,6}{N}}{K}.$$

et de

$$i' = \frac{\varepsilon - \frac{0,8}{N}}{K},$$

On voit par là que le débit électrolytique ne croît pas d'une manière nécessaire avec le nombre d'éléments et qu'il peut même cesser de se manifester, lorsque ce nombre augmente. L'expérience a vérifié ces conséquences, comme on pourra le voir dans un autre Mémoire.

On arriverait aux mêmes conséquences, si l'on admettait que la résistance intérieure de la pile, attribuable aux effets de la polarisation, croît plus vite que le nombre des éléments; ce qui résulterait d'ailleurs des nombres trouvés dans d'autres essais.

Il est possible que les deux ordres de phénomènes concourent à l'établissement d'un maximum.

Quoi qu'il en soit, les valeurs précédentes nous serviront comme termes de comparaison pour les nouvelles piles. Elles permettent, en effet, de prévoir l'aptitude à produire un débit électrolytique manifeste, pour une pile dont on connaît l'intensité de la force électromotrice et la résistance intérieure. Les chiffres calculés d'après les observations précédentes, faites sur des éléments Daniell, se vérifient assez exactement avec les nouvelles piles fondées sur l'action réciproque de deux liquides, comme il sera montré dans les autres Mémoires de la présente étude.

Ces résultats sont d'autant plus significatifs que des observations de débit électrolytique manifeste ont été consignées dans mes premières publications, à une époque où je n'avais encore déterminé ni les limites de sensibilité du débit électrolytique, ni les intensités de courant qui produisent les débits observés. La concordance des résultats observés devient par là singulièrement décisive.

RECHERCHES SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES DE POLARISATION VOLTAÏQUE.

En étudiant les piles fondées sur l'action réciproque de deux liquides, on observe fréquemment des phénomènes de polarisation, attribuables au conflit des réactions simultanées. Peut-être n'est-il pas inutile d'envisager ce qui se passe dans les cas de ce genre. Au cours de l'électrolyse normale d'un acide ou d'un sel, on sait que les corps qui jouent le rôle électropositif, tels que l'hydrogène (ou le métal) et la base, se rendent au pôle négatif de la pile; tandis que les corps qui jouent le rôle électronégatif, tels que l'oxygène et l'acide, se rendent au pôle positif de la pile. La polarisation résulte alors de l'accumulation sur une électrode, ou à son voisinage, des éléments et composés correspondant à cette électrode; accumulation qui tend à développer une force électromotrice de signe contraire à celle qui y amène lesdits éléments et composés. En d'autres termes, il existe une certaine réversibilité dans les réactions qui déterminent la force électromotrice : réversibilité facile à concevoir lorsqu'il s'agit de l'eau acidulée décomposée avec mise à nu d'oxygène et d'hydrogène, lesquels tendent à se recombiner aux pôles réciproques; ou bien encore d'un sel séparable soit en métal, oxygène et acide, également recombinables; soit en acide et base (cette dernière résultant elle-même de la combinaison du métal et de l'oxygène) également recombinables.

Une semblable réversibilité est plus incertaine dans les piles dont la force électromotrice est attribuable en partie

aux réductions et oxydations organiques : telles que celles du pyrogallol; ou bien encore celles qui sont accomplies au sein de l'économie animale, en vertu de certaines chaînes de réactions aboutissant à la transformation finale du composé initial en eau et acide carbonique. Cependant dans ces piles on peut concevoir en principe la réversibilité et souvent en démontrer l'existence, si l'on envisage l'enchaînement des réactions successives. On conçoit, par exemple, que l'acide formique, l'un des corps qui manifestent le plus fréquemment des polarisations dans la pile, soit oxydé par l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau au pôle positif, avec production d'eau et d'acide carbonique

$$CH^2O + O^2 = CO^2 + H^2O,$$ réaction qui dégage $+ 67^{Cal},3$
(tous corps supposés dissous, sauf l'oxygène);

tandis que l'acide carbonique est ramené, quoique plus difficilement, au pôle négatif à l'état d'acide formique par l'hydrogène électrolytique, en vertu de la réaction

$$CO^2 + H^2 = CH^2O^2$$: ce qui dégage $+ 1^{Cal},7$
(tous corps dissous, sauf l'oxygène).

On observe d'ailleurs que les réactions inverses, c'est-à-dire dépolarisantes, exigent souvent un certain travail préliminaire, auquel peut concourir la nature des électrodes, telles que les pôles de platine; la vitesse relative des réactions et leur existence même étant subordonnées à ce travail préliminaire.

Il existe certaines actions où la réciprocité ne s'exerce que difficilement et sur une fraction seulement des corps mis en présence, et il en existe où il se produit des décompositions simultanées, indépendantes de l'électrolyse.

(1) Tel est, par exemple, le cas de l'eau oxygénée, séparable d'un côté par électrolyse directe en hydrogène et oxygène,

$$H^2O^2 = H^2 + O^2,$$

ce qui absorbe $-23^{Cal},6$ pour 1 atome d'hydrogène mis à nu,

l'oxygène électrolytique se dégageant ainsi au pôle positif.

(2) Mais, d'autre part, l'eau oxygénée se décompose en eau et oxygène non électrolytique

$$H^2O^2 = H^2O + O, \text{ cè qui dégage } +21^{Cal},7,$$

en vertu d'une décomposition spontanée, exothermique, indépendante de l'électrolyse.

Or l'oxygène produit par ce genre de décomposition est susceptible de se produire partout à la fois dans les vases, au lieu de se manifester seulement sur une électrode.

(3) Autour de l'électrode positive, la préexistence de l'oxygène tendra à annuler la force électromotrice qui y dégagerait ce même oxygène et, par suite, à polariser cette électrode.

(4) Autour du pôle négatif, cet oxygène non électrolytique est rencontré par l'hydrogène, qu'il change en eau, avec dégagement de $+34^{Cal},5$ par atome d'hydrogène.

Observons que la dernière réaction (4), parasite par rapport à la pile, ne peut se produire qu'en proportion de la première électrolyse (1), qu'elle tend à contre-balancer.

Ces effets sont particulièrement observables avec les forces électromotrices comprises entre des voltages équivalant à $23^{Cal},6$ et $34^{Cal},5$. Si la force électromotrice de la pile qui détermine la décomposition s'élève jusqu'à un voltage équivalent à $\frac{69}{2} = 34^{Cal},5$, ou supérieur, l'eau même sera normalement décomposée

$$H^2O = H^2 + O : \quad -34^{Cal},5 \text{ pour un atome d'hydrogène.}$$

Sans pousser plus loin cette discussion [1], bornons-nous à examiner les réactions les plus simples, parmi celles que j'ai eu occasion d'observer dans l'étude des piles fondées sur l'action réciproque de deux liquides.

En fait, si nous introduisons à la surface de l'électrode

---

[1] Voir mon Mémoire : *Sur l'électrolyse de l'eau oxygénée* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVII, 1882, p. 110).

négative, ou dans le vase qui entoure le pôle négatif, soit de l'hydrogène libre, soit un composé réducteur neutre dissous, capable d'hydrogéner les corps qui s'y trouvent, nous développerons une force électromotrice de signe contraire, tendant à annuler la force électromotrice qui dégage l'hydrogène : de là résulte une polarisation des électrodes. C'est, en effet, ce que j'ai vérifié, en opérant avec un élément de pile constitué par du chlorure de sodium à deux degrés de concentration différents.

La force électromotrice d'un semblable élément pour des concentrations données a été trouvée égale à $0^{volt},12$. On a obtenu la même sensiblement dans une atmosphère d'air ou d'oxygène; elle ne change pas, du moins immédiatement, dans une atmosphère d'oxygène. Mais il en est autrement si l'on remplace l'air de l'atmosphère du vase qui renferme les deux électrodes de cet élément par de l'hydrogène (*voir* la figure de la page 165). La pile se polarise aussitôt, les pôles sont renversés et le voltage tombe vers $0^{volt},026$. Ces phénomènes sont attribuables à la combinaison de l'hydrogène avec les électrodes de platine, c'est-à-dire à la formation immédiate des hydrures de platine que j'ai étudiés ([1]).

A ce moment la substitution de l'hydrogène par l'azote n'a pas relevé le voltage, du moins immédiatement. Mais, en remplaçant ensuite l'azote par de l'air, les pôles ont été renversés de nouveau; c'est-à-dire qu'ils ont repris leur signe initial, le voltage remontant aussitôt à $0^{volt},08$ (au lieu de $0^{volt},12$) : ce qui accuse l'action polarisante de l'oxygène.

J'ai observé des effets tout à fait semblables avec un élément de pile constitué par l'acide lactique opposé au bicarbonate de soude, le voltage (1 élément $0^{volt},20$)

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, 1883, p. 256.

observé dans l'air demeurant le même dans l'oxygène et dans l'azote; tandis que, si l'on remplace l'air par de l'hydrogène, il y a polarisation ($0^{volt},08$).

Le même élément de pile, observé dans une atmosphère d'azote, a donné aussi un voltage de $0^{volt},20$. Mais si l'on ajoute du pyrogallol au pôle négatif (bicarbonate), sans introduire d'air, le voltage monte à $0^{volt},42$.

On remplace alors l'azote par de l'oxygène, le voltage reste le même.

Cette série d'expériences prouve que l'oxygène de l'atmosphère ambiante n'exerce guère d'influence sur la polarisation, au moins immédiatement; car il pourrait en être autrement si l'on prolongeait le contact avec cette atmosphère. Elle montre, en outre, que l'absorption de l'oxygène de l'atmosphère ambiante par le pyrogallol ne joue pas un rôle sensible immédiat sur la force électromotrice, celle-ci continuant à résulter à peu près entièrement des réactions chimiques intérieures de la pile; du moins tant que l'on ne soumet pas le mélange d'oxygène et de liquide à une agitation violente, de façon à saturer ce dernier d'oxygène.

Dans une autre expérience, faite avec les mêmes composés initiaux, acide lactique et bicarbonate de soude, on a remplacé l'air par de l'hydrogène, et le voltage a baissé à $0^{volt},08$; ce qui accuse l'action polarisante, comme il vient d'être dit. En ajoutant alors du pyrogallol dans le vase intérieur seul (pôle —), sans laisser pénétrer d'air, le voltage a monté à $0^{volt},31$ par élément.

Remplaçant ensuite l'hydrogène par l'oxygène dans l'atmosphère du vase, le voltage a monté encore jusqu'à $0^{volt},37$; sans atteindre tout à fait le chiffre de $0^{volt},42$ sus-indiqué, du moins dans la courte durée de l'essai.

Les expériences précédentes montrent l'influence polarisante d'une atmosphère d'hydrogène; exercée sans doute avec l'intermédiaire de sa condensation par le platine,

c'est-à-dire principalement au pôle négatif. A ce pôle se manifeste aussi de préférence l'influence du pyrogallol, *influence similaire à celle de l'hydrogène.*

C'est ici le lieu de montrer que les faits exposés ci-dessus sont susceptibles de rendre compte d'une anomalie observée dans l'étude de la force électromotrice d'un élément de la pile de Grove, constituée par l'opposition des deux gaz hydrogène et oxygène. Cette force électromotrice, en effet, avait été trouvée d'abord égale à $1^{volt},08$. D'après les déterminations les plus récentes (MM. Willsmore, Bose, Czepinski), on a obtenu $1^{volt},12$ à $1^{volt},15$ vers 25°; tandis que la décomposition électrolytique de l'eau exige $1^{volt},5$ à $1^{volt},6$ environ. Mais la différence peut être expliquée, si l'on observe que les électrodes de platine, employées dans la pile, absorbent l'hydrogène, en formant des hydrures, dont la chaleur de formation s'élevait, par exemple, dans mes expériences, faites avec le platine réduit par l'acide formique, à 14^{Cal}, valeur équivalant à près de $0^{volt},6$. Cette chaleur varie d'ailleurs suivant les états moléculaires du platine mis en œuvre. Par suite, la force électromotrice de la pile de Grove paraît devoir être calculée en déduisant la chaleur de combinaison du platine (sous son état actuel) et de l'hydrogène; ce qui l'amène en effet au voltage de 1^{volt}; ou un peu plus, si les effets de la polarisation ne sont pas complets.

Observons que la réversibilité d'une semblable pile dépend de la stabilité relative des hydrures de platine, ceux-ci étant à l'état de dissociation partielle. Par suite, une portion de l'hydrogène demeure libre à un moment donné, sur la surface des lames; mais il s'en écarte peu à peu, par diffusion dans le milieu ambiant liquide ou gazeux. C'est seulement après qu'il a été écarté que la dissociation peut en remettre en liberté une nouvelle dose. Dans le cas où ce milieu contiendrait de l'oxygène libre (air atmosphérique), ou dissous (dans l'eau notamment), cet oxygène

est susceptible de se combiner à froid, à la surface des électrodes, avec l'hydrogène de l'hydrure de platine, et de créer ainsi une force contre-électromotrice. Quoi qu'il en soit, l'ensemble de ces phénomènes donne lieu à une réversibilité plus compliquée d'ailleurs que celle qui résulterait d'une tendance directe et immédiate à la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène; attendu qu'il existe un intermédiaire, l'hydrure de platine, et que la réversibilité n'est pas immédiate, s'exerçant en raison et dans la mesure de la dissociation de cet hydrure. On conçoit dès lors que la force électromotrice développée par une pile à gaz soit inférieure à celle qui semblerait devoir résulter de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène : cela dans une proportion qui répondrait au maximum à la formation de l'hydrure de platine, c'est-à-dire à 14^{Cal} pour le platine réduit par l'acide formique, tel qu'il a été employé dans mes essais; ce qui équivaudrait à $0^{volt},6$ environ. Cette dernière valeur peut varier, d'ailleurs, en raison des états moléculaires du platine, et elle peut être en outre atténuée par la dissociation.

Rappelons enfin que, d'après M. Bouty, la polarisation se manifeste rapidement et avec une valeur maxima au pôle négatif (hydrogène); tandis qu'elle apparaît plus tard et croît plus lentement au pôle positif (oxygène). J'ai fait des observations analogues sur le rôle comparatif des actions polarisantes, attribuables à la présence des corps réducteurs ou oxydants autour des électrodes.

Ainsi, avec un élément de pile formé par le chlorure de sodium à deux états de concentration différents, l'addition au pôle négatif du pyrogallol, corps réducteur assimilable à l'hydrogène, accroît la force électromotrice, qui monte de $0^{volt},12$ à $0^{volt},20$ par élément; tandis que ce même agent, placé au pôle positif, renverse les pôles, le voltage tombant à $0^{volt},004$.

Le formol, corps réducteur, produit des effets analogues.

Au contraire, l'eau oxygénée, placée au pôle négatif, fait à peine varier la force électromotrice ($0^{volt},14$); tandis qu'au pôle négatif le même agent l'a abaissé à $0^{volt},04$.

Citons encore ce qui arrive si l'on place dans les deux vases d'un élément de pile de l'acide chlorhydrique étendu, de concentration identique; puis dans l'un des vases seulement de l'eau oxygénée, sans rien ajouter à l'acide chlorhydrique dans l'autre vase : il y a polarisation ($0^{volt},01$). Mais celle-ci n'a pas lieu, si l'on place dans l'un des vases seulement du pyrogallol ($0^{volt},14$), ou bien encore de l'eau oxygénée dans un vase et du pyrogallol dans l'autre ($0^{volt},24$); ce qui rétablit l'opposition normale des électrodes, l'acide chlorhydrique coexistant toujours dans les deux vases.

Mêmes effets en employant, au lieu d'acide chlorhydrique, de l'acide lactique dans les deux vases; puis, dans l'un des vases seul (pôle +), de l'eau oxygénée : il y a alors polarisation ($0^{volt},01$). Ce qui n'a pas lieu si l'on place dans l'un des vases (pôle —) du pyrogallol seul ($0^{volt},20$), l'acide lactique coexistant toujours dans les deux vases. Le pyrogallol opposé à l'eau oxygénée rétablit d'ailleurs le phénomène normal ($0^{volt},20$).

Mais, avec l'acide formique dans les deux vases, c'est-à-dire aux deux pôles, les effets étudiés ici sont contrariés; le pyrogallol seul (pôle —) développant la polarisation ($0^{volt},015$). Ce que ne fait pas l'eau oxygénée (pôle + : $0^{volt},54$). Au contraire, ce dernier réactif rétablit l'effet normal, quand on l'oppose au pyrogallol ($0^{volt},51$); l'acide formique coexistant toujours dans les deux vases.

De même les éléments de pile suivants :

Sulfate de soude (pôle —), opposé à l'acide sulfurique (pôle +).

On ajoute l'eau oxygénée au pôle — ($0^{volt},06$ par élément); puis le pyrogallol au pôle + ($0^{volt},11$) : polarisation et inversion des pôles. Tandis que le pyrogallol, ajouté

au pôle —, produit $0^{volt},29$, et l'addition consécutive de H^2O^2 au pôle +, $0^{volt},36$.

Les mêmes effets ont été observés avec l'acide oxalique (pôle +) opposé d'abord à l'oxalate de soude (pôle —) :

	volt	
Pyrogallol au pôle — seul	0,46	
Puis H^2O^2 au pôle + ...	0,45	
H^2O^2 au pôle — seul...........	0,23	
Puis pyrogallol au pôle + ...	0,06.	Polarisation.

Acide lactique (pôle +) opposé au lactate de soude (pôle —) :

	volt	
Pyrogallol au pôle — seul..	0,46	
Puis H^2O^2 au pôle + ...	0,45	
H^2O^2 au pôle — seul.......	0,14	
Puis pyrogallol au pôle + ..	0,01.	Inversion des pôles.

De même l'acide chlorhydrique (pôle +) opposé d'abord au chlorure de sodium (pôle —) :

	volt
Pyrogallol au pôle — seul..	0,34
Puis H^2O^2 au pôle + ...	0,42
H^2O^2 au pôle — seul......	0,07
Puis pyrogallol au pôle + .	0,15
(pôle acide devenu négatif).	

L'acide azotique opposé d'abord à l'azotate de soude :

	volt
Pyrogallol au pôle — seul..	0,32
Puis H^2O^2 au pôle + ...	0,38
H^2O^2 au pôle — seul......	0,07
Puis pyrogallol au pôle +.	0,22
(pôle acide devenu négatif).	

Avec le sulfate de soude (pôle +) et la soude (pôle —) :

	volt
Pyrogallol au pôle — seul..	0,44
Puis H^2O^2 au pôle + ...	0,78
H^2O^2 au pôle — seul......	0,20
Puis pyrogallol au pôle + .	0,08
(polarisation et inversion des pôles, etc.)	

Poussons plus loin les conséquences de ces principes. Au lieu d'un corps hydrogénant, plaçons au pôle négatif un alcali libre dissous, ou même, à la rigueur, un sel à réaction alcaline : nous développerons également une force électromotrice de signe contraire et une polarisation. Cela arrive, par exemple, en plaçant de la soude dans les deux vases d'un élément de pile, puis de l'eau oxygénée dans l'un des vases seulement, qui tend à devenir ainsi pôle positif; il y a polarisation ($0^{volt},07$). Mais l'addition du pyrogallol dans l'autre vase rétablit l'état normal ($0^{volt},29$).

On vient de voir que les effets sont plus complexes si l'on fait intervenir comme corps additionnel un acide doué de propriétés fortement réductrices, l'acide formique par exemple.

Ces réactions, antinomiques en quelque sorte, de l'acide formique deviennent plus claires, si l'on envisage les effets généraux de l'électrolyse sur un acide dissous, l'hydrogène se dégageant au pôle négatif, tandis que les autres éléments se portent au pôle positif sous diverses formes. On sait qu'un acide RH se décompose ainsi en H (élément +) et R (système —); R peut être soit un élément, tel que Cl dans le cas de HCl; soit un ion formé d'oxygène et d'acide, tel que $\frac{1}{2}(SO^3 + O)$, dans le cas de SO^4H^2; soit un autre système formé d'acide carbonique et d'un carbure d'hydrogène $CO^2 + \frac{1}{2}C^2H^6$, dans le cas de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ et des acides analogues. Or l'acide formique offre à cet égard une particularité singulière. D'après les analogies, il devrait fournir au pôle négatif de l'hydrogène, H, et au pôle positif le système CHO^2, c'est-à-dire $CO^2 + H$, s'il se comportait comme l'acide acétique. Cette réaction n'exige d'ailleurs qu'une force électromotrice insignifiante, la chaleur correspondante, tous les corps dissous, étant $+ 1^{Cal},7$. L'acide formique devrait donc fournir de l'hydrogène aux deux pôles.

En fait, cet hydrogène du pôle positif est brûlé, parce qu'on observe simultanément, avec l'électrolyse de l'acide formique, celle de l'eau, qui fournit de l'oxygène au pôle positif, lequel détruit l'hydrogène qui tendrait à se produire. Il y a donc là une force électromotrice de signe contraire et, par conséquent, polarisation.

Ainsi, par exemple, un élément de pile étant constitué par l'opposition de la soude (vase poreux intérieur) à l'acide formique (vase extérieur), cet élément, au lieu de fournir une force électromotrice voisine de $0^{volt},48$, comme avec les acides acétique, lactique, oxalique, a donné lieu à des effets de polarisation et à une force électromotrice presque nulle ($0^{volt},011$). De même l'acide formique, opposé au formiate de soude ($0^{volt},05$).

En raison de ces propriétés, l'acide formique peut développer des effets polarisants, tant au pôle négatif, par assimilation à l'hydrogène libre, qu'au pôle positif, comme acide. Aussi est-il susceptible d'être tantôt oxydé à un pôle, tantôt réduit à l'autre.

L'acide oxalique, qui s'oxyde surtout dans un milieu acide, produit aussi parfois des effets spéciaux.

A fortiori, le pyrogallol exerçant en tant que phénol les fonctions d'un acide faible, on pourrait concevoir qu'il donnât lieu à des complications analogues; mais on ne les observe guère, en dehors de ses actions oxydantes du moins.

De ces diverses actions résultent des phénomènes de polarisation compliqués, dépendant de la grandeur relative des forces électromotrices de signe contraire, mises en jeu à chacun des deux pôles. Ces phénomènes tendent à diminuer et jusqu'à réduire vers zéro les forces électromotrices normales, et même à changer de signe les deux électrodes : l'électrode rendue positive par une réaction simple pouvant devenir négative, par l'effet polarisant des réactions secondaires.

J'ai rencontré de nombreux exemples de ce genre dans mes études ultérieures; les notions générales qui viennent d'être présentées en rendent compte dans les cas particuliers.

RECHERCHES SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

Étude des piles fondées sur des réactions salines simples.

OBJET DE CETTE ÉTUDE.

La formation des acides libres contenus dans les sécrétions animales est un fait bien connu, spécialement pour le suc gastrique, l'urine, le suc musculaire; mais les conditions qui président à ces formations dans l'économie vivante sont restées jusqu'ici mal définies. Il n'est pas douteux que l'action chimique de l'oxygène d'une part, celle de l'eau d'autre part, sur les principes immédiats de l'économie ne jouent un rôle essentiel à cet égard. Mais ces causes paraissent insuffisantes pour rendre compte des localisations subites, observables au sein des tissus des glandes. Sans doute, les doubles décompositions des sels de certains acides à fonction complexe, celle des phosphates particulièrement, ont été invoquées à juste titre pour interpréter une partie des effets, notamment dans les sécrétions urinaires : je dis invoquées d'après des considérations d'ordre chimique; car le mécanisme réel qui préside aux phénomènes physiologiques accomplis dans les reins et dans les parois de l'estomac nous est inconnu. En me plaçant au point de vue purement chimique, j'ai tâché, dans d'autres recherches, — de préciser cet ordre de réac-

tions, où l'acidité résulte de certaines doubles décompositions, — par un ensemble d'expériences méthodiques poursuivies pendant plusieurs années, et qui ont été publiées en détail cette année dans le présent Recueil.

Cependant, il existe une condition plus générale de la formation des acides dans l'économie, condition dont l'intervention possible a déjà été signalée *a priori;* je veux parler de l'électrolyse. Cette possibilité ne saurait être contestée, depuis qu'on a constaté l'existence de certains courants électriques dans le corps de l'homme et des animaux; elle peut être appuyée avec plus de certitude par la présence, au sein du corps de la torpille, de systèmes particuliers, fournissant des décharges électriques violentes et comparables à celles des accumulateurs. Mais ce sujet n'a guère été étudié jusqu'à présent.

Je me propose aujourd'hui d'exposer un certain nombre d'expériences synthétiques, destinées à montrer par quel ordre de réactions chimiques, susceptibles de se produire à l'état normal au sein des tissus des êtres vivants, au moyen des principes immédiats qui les constituent, on peut réussir à mettre en liberté par électrolyse les acides, même les plus énergiques, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique : acides dont l'existence est constatée en fait, pour l'un d'entre eux, parmi les sécrétions de l'estomac; pour l'autre, à la surface des organes de certains mollusques.

Rappelons que les sécrétions se produisent dans les parois des glandes et dans des groupes de cellules spéciales, baignées par un sang que la circulation renouvelle incessamment. C'est donc entre les matériaux des organes et ceux du sang, soit directement, soit après une séparation instantanée, résultant d'une dialyse préalable, que se produisent les réactions chimiques en vertu desquelles sont fabriqués les produits sécrétés; tel est spécialement le cas des acides de l'estomac et de l'urine. Pour prendre

une idée de ce mode de réactions, il suffira de dire que le sang renferme à la fois des sels minéraux, comme le chlorure de sodium; des sels organiques formés par des acides dont quelques-uns très faibles, tels que les bicarbonates; des principes immédiats oxydables; enfin, de l'oxygène sous deux formes : l'une est simplement dissoute; l'autre, plus considérable, est faiblement combinée.

Au cours de leur circulation continue dans les vaisseaux, les globules du sang perdent tour à tour cet oxygène dans l'intérieur du corps, puis le regagnent aux dépens de l'atmosphère, en traversant les poumons.

Ces données étant connues, les réactions chimiques susceptibles de développer des électrolyses dans l'économie ne sauraient être que les suivantes, qui définissent la constitution des éléments des piles susceptibles de les reproduire :

Action réciproque de deux dissolutions inégalement concentrées, et réaction d'un acide sur une base soluble, soude ou ammoniaque; ou sur les sels neutres de ces bases, formés soit par le même acide, soit par un autre acide, et enfin réaction d'une base sur les sels neutres de la base. Je vais étudier d'abord les forces électromotrices des piles fondées sur ces diverses réactions, et l'intensité du courant qu'elles déterminent.

J'ai reconnu d'abord que dans les conditions ordinaires, assimilables à celles observables au sein de l'économie vivante, plusieurs de ces réactions ne paraissent pas susceptibles de fournir un débit électrolytique extérieur appréciable et capable de produire les effets chimiques qui y sont réalisés.

J'ai été ainsi conduit à étudier l'association, aux systèmes précédents, des réactions oxydantes et réductrices, compatibles avec l'exercice de la vie et de la stabilité physiologique des organes : ce qui exclut l'intervention des métaux proprement dits et de leurs sels, base de la plupart des piles mises en œuvre par les physiciens.

J'ai employé comme composé oxydant neutre, comparable à certains égards à l'hémoglobine, l'eau oxygénée; et comme composés facilement oxydables, de l'ordre de ceux qui existent dans l'économie, le glucose, le formol, le pyrogallol, et, dans certains cas, l'acide formique et l'acide oxalique.

Chaque élément de pile, ainsi constitué par le concours d'une réaction saline proprement dite et d'une réaction d'oxydation ou de réduction, peut être envisagé comme résultant de l'association de plusieurs éléments, fondés sur des ordres de réactions différentes. J'ai constaté que cette combinaison est capable de fournir des piles susceptibles d'un débit électrolytique extérieur notable, c'est-à-dire de produire un régime régulier et continu de décomposition sensible, assimilable à la sécrétion d'une glande; c'est d'ailleurs ici le lieu de remarquer que l'oxydation produite par l'oxygène électrolytique entre nécessairement dans la détermination de la force électromotrice de la pile, et surtout dans la production d'une électrolyse extérieure continue. Mais il n'en est pas de même de l'oxygène libre venu du dehors, tel que celui de l'atmosphère ambiante, celui-ci n'agissant sur le pyrogallol, par exemple, que s'il a été préalablement dissous et amené par diffusion au voisinage de l'électrode négative : c'est-à-dire que l'oxygène dissous à l'origine, — et dont la proportion est, comme on sait, minime, — étant une fois consommé, il ne se renouvelle plus aux dépens de l'atmosphère ambiante qu'avec une extrême lenteur; à moins de recourir à une agitation exceptionnelle. (*Voir* p. 208.)

Au point de vue thermochimique, c'est-à-dire au point de vue des réactions qui fournissent l'énergie nécessaire pour un débit électrolytique extérieur continu des piles, le pyrogallol est particulièrement efficace. En effet, d'après mes déterminations, il est susceptible de dégager 50^{Cal} à 60^{Cal}, en absorbant 1 atome d'oxygène : soit que l'oxydation

porte sur une molécule entière de pyrogallol, transformable en produits de composition voisine; soit que l'atome d'oxygène soit employé à brûler complètement une fraction de molécule de pyrogallol, telle que $\frac{1}{12}C^6H^6O^3$, en la changeant en eau et acide carbonique; conformément aux réactions de combustion totale accomplies dans le corps humain.

Dans le cas où l'oxygène n'est pas libre, mais déjà combiné, cette quantité de chaleur peut être diminuée ou augmentée, suivant les circonstances. La première condition arrive lorsque l'oxygène se trouve uni à l'avance à l'hémoglobine, en dégageant $7^{Cal},6$ par atome, d'après mes expériences antérieures. Mais la chaleur pourrait être, au contraire, augmentée dans des conditions comparables à celles où l'oxygène est fourni par l'eau oxygénée; car il dégage ainsi 21^{Cal} de plus que s'il était libre, soit 70^{Cal} à 80^{Cal} pour le pyrogallol.

Ces chiffres sembleraient devoir répondre à un accroissement de force électromotrice de 2^{volts} environ pour l'oxygène libre, et de 3^{volts} pour l'oxygène cédé par l'eau oxygénée. Mais ce sont là des valeurs extrêmes, la suite des réactions opérées au cours des chaînes voltaïques qui déterminent la force électromotrice n'étant pas connue exactement. En fait, d'après mes mesures, le pyrogallol ajouté dans une liqueur acide (acide sulfurique) ou saline (sulfate de soude), extérieure à la pile à l'action de laquelle cette liqueur est soumise, abaisse à $0^{volt},8$ environ la force électromotrice qui serait nécessaire pour décomposer l'eau acidulée ou le sulfate de soude. Cette valeur représente 18^{Cal} environ. La chaleur fournie par l'oxydation du pyrogallol, dans les conditions d'une électrolyse extérieure, serait donc à peu près le tiers de celle qui répond à une oxydation totale.

Ces chiffres mêmes sont supérieurs à ceux qui correspondent à l'accroissement de force électromotrice d'un

élément de pile, attribuable à l'altération du pyrogallol seul, placé au pôle positif dans l'intérieur de ces éléments; car cet accroissement atteint au maximum $0^{volt},3$ à $0^{volt},4$ dans mes expériences, ce qui répondrait à 8^{Cal} ou 10^{Cal}. L'accroissement observable lors de l'intervention simultanée du pyrogallol (au pôle — de la pile) et de l'eau oxygénée (au pôle +) n'a pas surpassé $0^{volt},5$; ce qui répondrait à 12^{Cal} environ.

Ces renseignements généraux étant acquis, je vais exposer les résultats obtenus avec les systèmes de piles que voici :

1° Systèmes fondés sur une réaction saline simple;

2° Systèmes fondés sur l'opposition directe d'un corps oxydant à un corps oxydable;

3° Systèmes fondés sur l'emploi d'une liqueur conductrice identique aux deux pôles, mais additionnée seulement soit d'un corps oxydable à un seul pôle, soit d'un corps oxydant à un seul pôle; soit à la fois d'un corps oxydant à un pôle et d'un corps oxydable à l'autre pôle;

4° Systèmes dans lesquels l'agent commun qui rend les liqueurs conductrices est employé en proportion inégale dans les deux dissolutions placées autour des pôles, le corps oxydable étant placé à un pôle ou à l'autre, isolément; ou bien le corps oxydant placé à un pôle ou à l'autre, isolément; ou bien encore le corps oxydable étant placé à un pôle, et le corps oxydant à l'autre pôle;

5° Réactions complexes, deux composés salins différents étant placés autour des deux pôles, en même temps qu'un corps oxydant à un pôle seulement, ou bien un corps oxydable à l'autre pôle; ou bien encore un corps oxydant à un pôle et un corps oxydable à l'autre pôle; cet ordre de condition étant assimilable d'une façon plus étroite avec les conditions réalisables dans l'économie des êtres vivants.

J'ai comparé expérimentalement des piles construites suivant chacune des conditions que je viens de distinguer et d'énumérer.

PILES FONDÉES SUR DES RÉACTIONS SALINES SIMPLES.

Dans le présent Mémoire j'examinerai seulement les systèmes de piles fondés sur des réactions salines simples, opérées entre corps dissous dans l'eau, sans précipitation ni séparation de métaux.

Ces systèmes comprennent les cas suivants :

(1) Action d'un acide libre sur une base libre;

(2) Action d'un acide libre sur un sel d'un autre acide;

(3) Action d'un acide libre sur son sel de sodium;

(4) Action d'une base libre sur un sel de la même base;

(5) Action réciproque de deux dissolutions étendues d'un même composé.

J'ai étudié la force électromotrice de ces différents systèmes, mesuré pour un certain nombre l'intensité du courant, et recherché le débit électrolytique extérieur apparent. Je résumerai brièvement ces nombreuses expériences.

I. — Action d'un acide libre sur une base libre.

J'ai mis en œuvre deux bases solubles, la soude et l'ammoniaque, et sept acides : les acides chlorhydrique, azotique (monobasique), sulfurique (bibasique), acétique, formique (monobasique), oxalique (bibasique), lactique (acide-alcool monobasique).

Les acides organiques employés sont de l'ordre de ceux qui existent dans l'économie vivante. Les concentrations et les proportions relatives sont celles indiquées à la page 162 soit : $1^{éq} = 5^{l}$; vase extérieur, 250^{cm^3}; vase poreux intérieur, 50^{cm^3}. En général, la base est placée dans le vase intérieur, qui devient le pôle négatif de la pile, et l'acide dans le vase extérieur, qui devient le pôle positif. Mes premiers essais, relatifs à la manifestation du débit électro-

lytique extérieur, avaient fourni des résultats négatifs, parce qu'ils n'avaient pas été poursuivis assez loin. Mais, depuis, la découverte des conditions précises qui déterminent la limite de visibilité des réactions électrolytiques dans le voltamètre m'a conduit à reprendre, à ce point de vue, l'étude des piles fondées sur la combinaison d'un acide et d'une base en dissolutions étendues. J'ai réussi à constater que cet ordre de piles est en effet susceptible de déterminer des électrolyses extérieures nettement visibles.

1. *Acide sulfurique et soude:* $NaOH + SO^4H^2$.

Force électromotrice. — (*a*) Première série d'expériences, avec vases poreux, exécutées en juillet 1901; $t = 25°$; atmosphère extérieure sèche (*voir* p. 159 et 172).

Force électromotrice d'un élément, mesurée sur 4 échantillons distincts : $E = 0^{volt},57$; $0^{volt},56$; $0^{volt},60$; $0^{volt},62$.

Ces nombres répondent à un état de stabilité relative des systèmes.

(*b*) Deuxième série. Vases poreux, en juin 1902, $t = 15°$; atmosphère très humide. On a étudié spécialement la période initiale, pendant laquelle E varie avant d'atteindre sa limite de stabilité relative (p. 171). Sur deux échantillons distincts : $E = 0^{volts},53$ et $0^{volt},52$ pour 1 élément.

(*c*) Troisième série. Expérience sans vase poreux, en juin 1901, avec siphon et robinet de verre : vase supérieur acide, vase inférieur alcalin : $E = 0^{volt},58$ déterminée aussitôt. Après une mesure d'intensité : $E = 0^{volt},61$; toujours pour 1 élément.

Dès le début de l'écoulement, en opérant sur 2 éléments, E totale observée $= 1^{volt},16 = 0^{volt},58 \times 2$.

Dans cette expérience, avant même d'ouvrir le robinet, le siphon étant d'ailleurs exactement rempli d'acide sulfurique, on a trouvé la même valeur, E totale $= 1^{volt},16$: ce qui signifie que la trace de liquide intérieur qui subsistait

entre le boisseau et son robinet suffisait pour que la continuité du conducteur fût établie et par suite la différence de potentiel. Mais, dans cette condition, le galvanomètre n'était pas dévié parce qu'il n'y avait pas débit électrique. Tandis que le galvanomètre est fortement dévié, dès que le robinet est ouvert et par suite le débit chimique établi, ainsi que le débit électrique, qui en est corrélatif.

(*d*) Quatrième série. Expérience sans vase poreux, sur 6 éléments : E totale $= 3^{\text{volts}},12 = 0^{\text{volt}},52 \times 6$.

En résumé, la pile constituée par une réaction type de neutralisation, telle que celle de l'acide sulfurique sur la soude, offre une force électromotrice définie, voisine de $0^{\text{volt}},60$ par élément. Ce chiffre a été obtenu en présence d'un grand excès d'alcali. Il est très voisin de celui que l'on calcule d'après la chaleur de neutralisation, soit $0^{\text{volt}},67$: ce qui tend à prouver que l'énergie chimique est, dans le cas actuel, la source principale de l'énergie voltaïque.

Continuité du courant et intensité. — Je résumerai ici les expériences que j'ai déjà exposées plus en détail sur cette pile même, à la page 175, tant avec vases poreux que sans vases poreux.

(*b*, suite). 6 éléments, avec vases poreux :

$$\text{E totale} = 2^{\text{volts}},94\,;$$

circuit fermé. On observe une déviation du galvanomètre continue, pendant un certain temps, avec intensité décroissante. Après 4 minutes : 19^{div} de l'échelle du galvanomètre ; E totale finale $= 1^{\text{volt}},98$; R extérieur : 4000 ohms ; ρ intérieur calculé : 204000 ohms.

Circuit ouvert, après 15 minutes : E remonte à $2^{\text{volts}},58$. On ferme le circuit une seconde fois. Déviation après 4 minutes : $12^{\text{div}},5$; $E = 1^{\text{volt}},56$.

Circuit ouvert, après 1 heure : E totale remonte à $= 2^{\text{volts}},46$.

On ferme une troisième fois le circuit. Après 7 minutes : déviation, 8^{div}; E totale $= 1^{volt},68$.

A ce moment, 3 heures s'étaient écoulées depuis le début, dont 20 minutes à circuit fermé.

Le titre de l'alcali avait diminué de $0^{g},028$ par élément, soit $0^{mg},16$ par minute, répondant à $0^{mg},024$ d'hydrogène pour les 6 éléments; chiffre très supérieur au débit électrolytique extérieur calculé d'après les intensités du début, comme on va le montrer tout à l'heure. La fraction d'énergie chimique transformée en énergie voltaïque est donc très faible.

Calculons en effet les intensités pour ces trois fermetures de circuit.

Première fermeture du circuit : Après 4 minutes,

$$I = \frac{19}{2000000} = 0^{amp},0000095.$$

C'est après avoir rouvert le circuit que la valeur $1^{volt},98$ a été observée. Elle est un peu trop forte, le voltage remontant dès que le circuit a été ouvert. On en déduit :

$$\rho = \frac{1,98}{19} 2000000 - 4000 = 204000 \text{ ohms};$$

c'est la résistance intérieure des 6 éléments.

Intensité réalisée en interposant le voltamètre à acide étendu :

$$i = \frac{1,98 - 1,6}{\rho} = \frac{0,38}{204000} = 0^{amp},0000019.$$

valeur équivalant à $0^{mg},0000006$ d'hydrogène par minute, chiffre inférieur à celui qui a été observé aux limites d'un dégagement minimum bien visible sous pression réduite à $0^{m},005$ (p. 192).

Intensité en interposant le voltamètre avec pyrogallol :

$$i' = \frac{1,98 - 0,80}{\rho} = \frac{1,18}{204000} = 0^{amp},0000059,$$

équivalant à $0^{mg},0000035$, valeur voisine de la limite observée $0^{mg},0000038$ sous pression réduite à $0^{m},005$ (p. 195).

Deuxième fermeture du circuit :

$$I = \frac{12,5}{2000000} = 0^{amp},0000062.$$

La valeur $E = 1^{volt},56$ est un peu trop forte, comme il vient d'être dit.

$$\rho = \frac{1,56}{12,5} 2000000 - 4000 = 240000 \text{ ohms},$$

Voltamètre avec acide sulfurique étendu seul :

$$i = \frac{1,56 - 1,6}{\rho}.$$

La force électromotrice de la pile n'étant pas supérieure cette fois à celle du voltamètre, il ne saurait y avoir électrolyse continue.

Voltamètre avec pyrogallol :

$$i' = \frac{1,56 - 0,8}{\rho} = \frac{0,76}{240000} = 0^{amp},0000031,$$

équivaut à $0^{mg},0000019$ d'hydrogène par minute, valeur inférieure de moitié à la limite visible.

Troisième fermeture du circuit :

$$I = \frac{8}{2000000} = 0^{amp},000004; \qquad E = 1^{volt},68 \text{ (ou moindre)},$$

$$\rho = \frac{1,68}{8} 2000000 - 4000 = 416000 \text{ ohms},$$

Voltamètre avec acide sulfurique seul :

$$i = \frac{1,68 - 1,6}{\rho} = \frac{0,08}{416000} = 0^{amp},0000002;$$

H dégagé ne saurait être visible dans ces conditions.

Voltamètre avec pyrogallol :

$$i' = \frac{1,68 - 0,8}{\rho} = \frac{0,88}{416000} = 0^{amp},000002,$$

équivalant à $0^{mg},0000012$ d'hydrogène, quantité non visible.

D'après ces données, on aurait pu à la rigueur apercevoir un dégagement d'hydrogène limite dans le voltamètre à pyrogallol, sous pression réduite à $0^{m},005$, lors de la première fermeture du circuit; mais ce dégagement ne serait visible ni après la deuxième, ni surtout après la troisième.

En fait, les essais d'électrolyse exécutés antérieurement, en 1901, avec cette pile ont donné des résultats négatifs; peut-être parce que l'on a observé trop tard le phénomène.

Mais dans l'expérience faite en 1902 que je viens de rapporter, lors de la première fermeture du circuit, on est bien rapproché de la limite; j'ai constaté, en effet, ce dégagement dans des expériences exécutées sans vase poreux, avec le voltamètre à pyrogallol sous pression réduite. Voici l'observation :

(*c*) 6 éléments sans vases poreux (siphon) : $E = 3^{volts},6$. Circuit fermé. Déviation du galvanomètre presque constante après 4 minutes : 23^{div}; $E = 3^{volts},66$; $R = 4000$ ohms; $\rho = 309000$ ohms.

L'intensité calculée avec ces données conduit à évaluer dans le voltamètre à acide sulfurique étendu seul un débit d'hydrogène de $0^{mg},0000040$ par minute, valeur inférieure à la limite de sensibilité, même sous pression réduite à $0^{m},005$ ($0^{mg},000010$). Ces 6 éléments, en effet, n'ont produit aucune bulle visible dans le voltamètre.

Au contraire, avec addition de pyrogallol dans le voltamètre, le calcul de l'expérience précédente donne $0^{mg},0000056$, valeur supérieure à la limite de sensibilité $0^{mg},0000038$.

En fait, l'expérience exécutée successivement avec deux piles différentes, de 6 éléments chacune, a montré qu'il y avait dégagement d'hydrogène sous pression réduite à $0^{m},005$, dans un voltamètre avec pyrogallol.

Cette vérification est fort importante pour l'étude des piles fondées sur la neutralisation d'une base par un acide.

L'énergie attribuable à l'action chimique dans cette expérience était, d'après les analyses, équivalente à celle qui décomposait l'eau acidulée en dégageant $0^{g},020$ d'hydrogène par minute; c'est-à-dire qu'une très faible fraction était changée en énergie voltaïque.

2. *Acide chlorhydrique et soude :* NaOH + HCl.

(*a*) Force électromotrice, pour 1 élément, 1901 :

$$E = 0^{volts},48 \quad \text{et} \quad 0^{volt},40$$

vers 25° (vases poreux).

(*b*) Force électromotrice, pour 1 élément, 1902 :

$$E = 0^{volt},44$$

vers 25° (pile sans vases poreux, avec siphon).

Cette pile se polarise rapidement.

Intensité (*a*) 12 éléments :

$$E \text{ totale initiale} = 4^{volts},44 \quad \text{ou} \quad 0,37 \times 12,$$

Circuit fermé quelques minutes : E totale $= 2^{volts},76$ ou $0,23 \times 12$,

R extérieure : 54000 ohms,

Déviation après 2 minutes : 17^{div}; 3 minutes : $15^{div},5$,
5 minutes : $14^{div},2$;

$$E \text{ finale} : 2^{volts},16 \quad \text{ou} \quad 0,18 \times 12,$$

$$I = \frac{14}{2000000}; \qquad \rho = \frac{2,16}{14} 2000000 - 54000 = 254500 \text{ ohms},$$

Voltamètre avec Pyrogallol.

$$i'' = \frac{2,16 - 0,8}{254500} = 0,000005$$

répondant à H $= 0^{mg},00003$ par minute.

Ce chiffre est peu inférieur à la limite $0^{mg},0000038$ d'un dégagement bien visible dans un voltamètre avec pyrogallol, sous pression réduite.

En fait, l'expérience a fourni, sous une pression de $0^{m},005$, des indices d'un semblable dégagement.

(*b*) 6 éléments avec vases poreux,

E = $2^{volts},40$ initial; $1^{volt},32$ et $1^{volt},58$ final dans deux essais,

On a fait agir le courant sur un voltamètre renfermant de l'acide sulfurique étendu additionné de pyrogallol, sous une pression de $0^{m},002$. Il y a eu dégagement d'hydrogène continu, net, quoique faible.

On a mesuré simultanément l'intensité, en plaçant le galvanomètre sur le circuit, sans autre résistance que celle de l'instrument (205 ohms). On a trouvé ainsi *directement*

$$i' = \frac{6}{2\,000\,000} = 0^{amp},000\,003\,0$$

ce qui répond, d'après le calcul, à un dégagement d'hydrogène par minute égal à $0^{mg},000\,001\,8$.

La limite de réaction nette, sous une pression de $0^{m},005$, c'est-à-dire plus forte, étant 0,000 0038, il est possible, à la rigueur, d'observer des indices de dégagement avec une valeur moitié moindre sous une pression de $0^{m},002$.

(*c*) Un autre essai semblable, fait sous une pression décuple ($0^{m},018$), a fourni un résultat négatif, c'est-à-dire non visible; conformément à ce qui était prévu d'après les mêmes études.

3. *Acide azotique et soude :* $NaOH + AzO^3H$.

Pour un élément : E = $0^{volt},56$; $0^{volt},54$.

Calcul d'après la chaleur de neutralisation : $0^{volt},58$.

On n'a pas fait de mesures d'intensité, le résultat pouvant être prévu en raison du parallélisme des forces électromotrices et des chaleurs des réactions avec celles de l'acide chlorhydrique.

4. *Acide lactique et soude :* $C^3H^6O^3 + NaOH$.

Par élément : E = $0^{volt},49$; 0,49; 0,48; observées en 1901.

Calcul d'après la chaleur de neutralisation : $0^{volt},56$.

En 1902. Intensités :

(*a*) 6 éléments avec vases poreux.

E totale initiale observée $= 2^{volts},6$; finale (après mesures d'intensité), $1^{volt},86$.

On a fermé le circuit sur le voltamètre à pyrogallol et le galvanomètre ($R = 205^{ohms}$) réunis. Aussitôt on a observé la déviation, 45^{div}.

Pression barométrique dans le voltamètre : $0^{m},005$. Électrolyse très nette.

La déviation tombe rapidement à 33^{div}; en même temps, le dégagement gazeux, toujours sous une pression de $0^{m},005$, devient moins actif.

Dans ces dernières conditions, l'intensité mesurée *directement*, soit $i' = 0^{amp},0000165$, correspond à H par minute : $0^{mg},0000010$, valeur supérieure à la limite $0^{mg},0000038$. Il y a donc accord.

A ce moment $E = 1^{volt},86$.

Le circuit est refermé de nouveau, sur une resistance extérieure de 54000^{ohms}, sans voltamètre interposé. Après 5 minutes : on observe la déviation, $18^{div},4$. $E = 1^{volt},6$.

i' calculé dans ces conditions répond à $0^{mg},000004$ d'hydrogène par minute. Or, on observe dans le voltamètre à pyrogallol, sous une pression de $0^{m},005$, une électrolyse visible; conformément à la valeur limite $0^{mg},0000038$.

Remarquons ici la décroissance simultanée de l'intensité et du débit électrolytique, jusque vers la limite de visibilité.

(*b*) 12 éléments. E totale initiale observée $= 4^{volts},4$; finale (après mesures d'intensité), $3^{volts},0$. Il y a électrolyse nette, continue, mais faible, dans le voltamètre à pyrogallol, sous la pression $0^{m},005$.

Au contraire, le dégagement n'est pas visible sous une pression de $0^{m},760$.

L'intensité a été déterminée cette fois par deux procédés : d'un côté, I mesurée sans voltamètre avec R extérieure $= 54000^{ohms}$. Déviation après 5 minutes : $16^{div},5$; $E = 3^{volts},0$.

Calcul de i' pour $E = 3^{volts},0$:

$i' = 0^{amp},0000067$; débit calculé de H par minute, $0^{mg},000004$, chiffre supérieur à la limite $0^{mg},0000038$.

D'autre part : i' étant mesuré *directement*, avec galvanomètre et voltamètre interposés, sans autre résistance dans le circuit :

$$i' = 0^{amp},0000062.$$

Débit calculé de H par minute : $0^{mg},0000037$.

Les deux valeurs trouvées par des voies différentes pour i', et par conséquent les deux valeurs calculées pour H, concordent dans les limites d'erreur; elles annoncent un dégagement d'hydrogène voisin de la limite avec le voltamètre à pyrogallol, sous pression réduite : ce que l'expérience a vérifié.

Remarquons que la comparaison des deux expériences exécutées, l'une avec 12 éléments, l'autre avec 6 éléments, montre que l'intensité finale n'a pas été accrue, au contraire (non plus que le débit de l'hydrogène), lorsqu'on a doublé le nombre des éléments. C'est là une observation importante. En effet, la possibilité d'un semblable maximum est facile à prévoir d'après le calcul de I, ρ et i' et la décroissance actuelle de E (*voir* p. 203); il était intéressant d'en constater la réalisation expérimentale. On va confirmer le fait sur d'autres piles analogues.

5. *Acide oxalique et soude :* $NaOH + C^2H^2O^4$.

1901. Pour un élément : $E = 0^{volt},46$; 0,46; 0,47.

Calcul d'après la chaleur de neutralisation : $0^{volt},59$.

1902. (*a*) 6 éléments avec vases poreux. E totale initiale, $2^{volts},64$; finale (après mesures d'intensité), $2^{volts},4$. La baisse est, on le voit, peu considérable.

Intensité. Circuit fermé sur le voltamètre à pyrogallol et le galvanomètre réunis ($R = 205^{ohms}$) :

Déviation après 5 minutes, 33^{div}.

$i' = 0^{amp},0000165$; répond à H par minute, $0^{mg},000008$.

En fait, on a observé une électrolyse nette et continue,

sous une pression de $0^{m},006$; conformément aux prévisions.

(*b*) Autre essai quelque temps après, avec la même pile; E totale initiale $= 2^{volts},4$; finale, $1^{volt},8$;

$$R = 54000^{ohms}.$$

Déviation après 5 minutes, 19^{div}; $\rho = 135500^{ohms}$.

i' calculé $\frac{1,8 - 0,8}{135500} = 0^{amp},0000074$; répond à H par minute, $0^{mg},0000044$.

On essaie ensuite l'électrolyse extérieure, en interposant le galvanomètre à pyrogallol seul, la résistance dans le circuit étant alors 205^{ohms}. Déviation, 12^{div} d'après cette mesure directe.

$i' = 0^{amp},000006$ répond à H par minute, $0^{mg},0000036$; ce qui s'écarte peu du chiffre 0,0000044 mesuré avec une résistance extérieure de 54000^{ohms}, sans interposition du voltamètre.

En fait, dans ces conditions, on observe également dans le voltamètre à pyrogallol, interposé ensuite, sous la pression $0^{m},006$, une électrolyse nette, faible et continue.

(*c*) 12 éléments. E totale initiale, $4^{volts},4$.

Circuit fermé sur le voltamètre à pyrogallol et le galvanomètre réunis :

Déviation : 21^{div}.

$i' = 0^{amp},000011$, mesure *directe*. D'où l'on déduit : H par minute, $0^{mg},0000066$.

En fait, on observe sous la pression de $0^{m},006$ une électrolyse nette et continue.

Les résultats observés ainsi avec 12 éléments ne diffèrent guère de ceux observés plus haut avec 6 éléments seulement. — Ceci m'a donné l'idée d'en diminuer le nombre.

(*d*) 4 éléments empruntés à la pile précédente.

Le circuit fermé sur le galvanomètre et le volta-

mètre à pyrogallol, sous une pression de $0^{m},006$. Déviation, 21^{div}. $i' = 0^{amp},00001$ (mesure directe); répond à H par minute, $0^{mg},000006$. Électrolyse nette et continue, sous la pression $0^{m},006$.

Ainsi, avec 4 éléments, on a observé à peu près les mêmes résultats qu'avec 12 éléments, conformément aux remarques de la page 203.

(*e*) 2 éléments empruntés à la même pile. Déviation : 3^{div}.

i', mesure *directe* (c'est-à-dire avec interposition du voltamètre et du galvanomètre sans autre résistance extérieure), $0^{amp},0000015$.

H par minute, calculé : $0^{mg},0000009$.

Cette fois, on n'a pas observé d'électrolyse, ce que la petitesse du chiffre précédent faisait prévoir.

(*f*) 3 éléments empruntés à la même pile. Déviation, 12^{div}.

i' mesuré *directement* $0^{amp},000006$; répond à H par minute, $0^{mg},0000036$.

On observe dans le voltamètre à pyrogallol, sous une pression de $0^{m},006$, une électrolyse nette et continue. A ce moment

$$E \text{ totale finale} = 1^{volt},41 = 0,47 \times 3.$$

La limite de l'aptitude électrolytique extérieure dans le voltamètre à pyrogallol est ici marquée nettement entre 2 et 3 éléments de pile.

On remarquera, d'après les expériences (*e*) et (*f*), que, dans le cours des essais rapidement conduits avec la pile actuelle, la force électromotrice ne varie pas beaucoup.

6. *Acide acétique et soude :* $C^2H^4O^2 + NaOH$.

1901. Pour un élément : $E = 0^{volt},49$; $0,49$; $0,48$.

Calcul d'après la chaleur de neutralisation : $0^{volt},56$.

Intensités. (*a*) 6 éléments à vases poreux.

A 5^h11, E totale initiale $= 2^{volts},22$; croît : à 5^h26,

$2^{volts},62$ ou $0,42 \times 6$, E totale finale (après mesures), $2^{volts},34$. On voit qu'elle a peu varié pendant les mesures, conformément à ce qui a été observé avec l'acide lactique.

Circuit fermé sur galvanomètre et voltamètre à pyrogallol réunis; pression, $0^{m},002$. Électrolyse nette et continue. Déviation, 22^{div}.

i', mesure directe : $0^{amp},000014$; répond à H par minute, $0^{mg},0000084$; ce qui correspond bien à l'électrolyse extérieure observée.

(*b*) 4 éléments. Déviation, 10^{div}. Électrolyse extérieure plus faible avec les mêmes voltamètre et pression. D'ailleurs,

$$i' = 0^{amp},000005, \qquad \text{H calculé par minute} = 0^{mg},000003.$$

(*c*) 3 éléments. Déviation, 4^{div}.

H par minute, calculé, $0^{mg},0000001$. Pas d'électrolyse visible dans le voltamètre à pyrogallol.

(*d*) 6 éléments : E totale initiale, $2^{volts},34$; E finale, $1^{volt},8$.

Déviation : $16^{div},5$ après 5 minutes; mesurée avec une résistance extérieure, $R = 54000^{ohms}$.

$\rho = 164000^{ohms}$.

Dans le voltamètre à pyrogallol,

$$i' = \frac{1,8 - 0,8}{164000} = 0^{amp},0000061,$$

H calculé par minute, $0^{mg},0000036$.

En fait, électrolyse visible sous une pression de $0^{m},002$.

7. *Acide formique et soude.* — Pour 1 élément, $E = 0^{volt},011$; $0,04$; $0,05$; $0,07$; $0,07$.

Il y a polarisation immédiate (*voir* p. 213).

On n'a pas cru devoir faire de mesures d'intensités.

8. *Acide chlorhydrique et ammoniaque* : $AzH^3 + HCl$.

1901. Pour 1 élément, $E = 0^{volt},38$; $0^{volt},38$; $0^{volt},36$.

Calculé d'après la chaleur de neutralisation: $0^{volt},53$.

Intensités. (*a*) 6 éléments, vases poreux. E totale

initiale monte d'abord de $1^{\text{volt}},68$ à $1^{\text{volt}},90$ avant l'expérience. E totale finale (après mesures), $1^{\text{volt}},32$.

R extérieure $= 54\,000^{\text{ohms}}$. Déviation après 5 minutes, 4^{div}.

Voltamètre avec pyrogallol :

Calcul de $i' = 0^{\text{amp}},000\,002$. H par minute, $0^{\text{mg}},000\,0012$.

En fait, pas d'électrolyse visible, sous une pression de $0^{\text{m}},003$.

(*b*) 6 éléments, E totale $= 2^{\text{volts}},02$.

Aussitôt on interpose le voltamètre à pyrogallol et le galvanomètre, sans autre résistance extérieure. Pression dans le voltamètre, $0^{\text{m}},003$.

Déviation, 12^{div}.

$i' = 0^{\text{amp}},000\,006$.

H par minute, calculé, $0^{\text{mg}},000\,0036$.

On observe une électrolyse nette, quoique faible.

(*c*) 4 éléments. Mêmes dispositions. E totale initiale égale $0^{\text{volt}},98$.

Déviation, $5^{\text{div}},5$. H par minute, calculé $0^{\text{mg}},000\,0016$.

En fait, dans le voltamètre à pyrogallol, sous pression de $0^{\text{m}},003$, traces d'électrolyse, visibles à la limite.

(*d*) 3 éléments. Rien.

D'après ces expériences, les piles fondées sur la combinaison d'un acide et d'une base possèdent une force électromotrice définie : elles développent un courant continu, d'une intensité notable, et elles sont susceptibles d'électrolyser l'eau acidulée et additionnée de pyrogallol d'une façon continue et visible, sous pression réduite, vers $0^{\text{m}},005$, en en dégageant de l'hydrogène.

Le voltage de ces piles baisse très rapidement lorsque le circuit est fermé. A circuit ouvert, après avoir atteint la limite maximum, il diminue ensuite ; la réaction chimique jointe à la diffusion tendant à modifier de plus en plus la composition des liqueurs contenues dans les deux vases d'un élément de pile. Cette diminution est activée, lors de

chacune des déterminations qui exigent la clôture du circuit. Cependant elle est loin d'être instantanée; si ce n'est pour l'acide formique, où la clôture du circuit détermine une polarisation immédiate. Ces remarques s'appliquent aussi aux groupes des expériences suivantes.

En ce qui touche le groupe fondé sur la neutralisation d'un acide par une base, remarquons d'abord que les forces électromotrices observées sont à la fois très voisines entre elles et voisines des valeurs déduites par le calcul des chaleurs de neutralisation; celles-ci étant dans de semblables piles la source principale de l'énergie voltaïque, de même que dans les piles dérivées de l'attaque des métaux.

L'acide formique seul, entre les acides étudiés, a présenté une anomalie, attribuable sans doute à son oxydabilité, qui lui fait jouer un rôle analogue à l'hydrogène et renverse les pôles (*voir* p. 213).

Je dois rappeler ici que les tentatives d'électrolyse dans le voltamètre à acide sulfurique étendu, faites sous la pression de $0^{m},76$ en juillet 1901, avaient donné des résultats négatifs avec les piles de 6 éléments constitués par la soude et les acides sulfurique, azotique, oxalique, lactique; c'est-à-dire qu'on n'avait pas observé de débit électrolytique extérieur sous la pression atmosphérique. Ce résultat concorde avec les calculs faits plus haut pour l'acide sulfurique. Au contraire, ces essais repris en 1902 sous pression réduite, et avec le concours du pyrogallol, m'ont permis de constater l'existence d'un débit manifeste, en opérant dans des conditions plus favorables, que je n'ai réussi à bien définir qu'à la fin de mes recherches.

II. — Action d'un acide libre sur le sel d'un autre acide.

On s'est borné, au cas des acides monobasiques, en opposant deux acides de force moyenne, l'acide lactique et l'acide formique, au sel d'un acide faible, c'est-à-dire au bicarbonate de soude.

1. *Acide lactique* (vase extérieur, pôle +) et *bicarbonate de soude* (vase poreux intérieur, pôle —):

$$CHNaO^3 + C^3H^6O^3.$$

(*a*) En 1901, on a trouvé, pour 1 élément : E = $0^{volt}, 10$; $0^{volt}, 19$; $0^{volt}, 20$.

(*b*) En 1901, autre essai; acide lactique intérieur; bicarbonate extérieur, E = $0^{volt}, 19$.

(*c*) En 1902, E = $0^{volt}, 22$ (acide extérieur, bicarbonate intérieur).

La valeur $0^{volt}, 20$, équivaut à $4^{Cal}, 7$, chiffre double de la chaleur apparente développée dans la réaction chimique (tous corps dissous), soit $13^{Cal}, 5 - 11^{Cal}, 2 = 2^{Cal}, 3$. Mais, pour établir une comparaison plus rigoureuse entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque, il faudrait peut-être rapporter les réactions à l'état solide (*voir* p. 148). Cette discussion est trop incertaine, dans le cas actuel, pour qu'il convienne de la pousser plus loin.

Intensité. 6 éléments.

$2^h 10^m$. On ferme le circuit; E totale initiale = $1^{volt}, 32$ ou $0^{volt}, 22 \times 6$.

Mesures.

(*a*) Premier essai. $2^h 13^m$. Résistance extérieure, 4000^{ohms}.

Après 2 minutes, déviation du galvanomètre: 4^{div}; 4 minutes, 3^{div}; 5 minutes, $2^{div}, 6$.

Après 6 minutes, E totale finale = $0^{volt}, 29$, ou

$$0^{ohms}, 045 \times 6.$$

On ouvre le circuit.

2 minutes après, E totale = $0^{volt}, 53$;

40 minutes après, E totale = $0^{volt}, 70$.

(*b*) Second essai. On ferme alors le circuit sur R égal à 4000^{ohms} et l'on mesure les intensités.

Après 2 minutes, déviation $2^{div}, 3$; 4 minutes, $1^{div}, 8$; 5 minutes, $1^{div}, 6$.

E totale finale = $0^{volt},18$ (pour 6 éléments). Le circuit est rouvert.

Après 1 minute, E totale = $0^{volt},34$.

2 heures après, E totale = $1^{volt},14$ ou $0^{volt},19 \times 6$.

Ainsi la force électromotrice est remontée à peu près à sa valeur initiale; sans doute en raison de la reproduction continue de la même réaction chimique.

(*c*) Troisième essai d'intensité, à la suite des mesures précédentes.

Après 2 minutes, déviation $2^{div},5$; 4 minutes, 2^{div}; 5 minutes, $1^{div},6$.

E totale finale, $0^{volt},48$.

Ce sont sensiblement les mêmes valeurs que lors du premier essai, qui correspondait à la même force électromotrice initiale.

Cette fois, après l'ouverture du circuit, en 2 minutes E totale était remontée à $0^{volt},54$; comme plus haut, après le premier essai.

17 heures après : avec 4 éléments, E totale = $0^{volt},90$ ou $0^{volt},22 \times 6$; ce qui répond à la force électromotrice initiale : identité qui en montre le caractère bien défini.

(*d*) Quatrième essai, exécuté avec 4 éléments,

$$R = 4000^{ohms}.$$

Intensité. — Après 2 minutes, déviation : $1^{div},8$; 4 minutes, $1^{div},3$; 5 minutes, $1^{div},1$, ces valeurs répondraient, pour 6 éléments, à $1^{div},6$, valeur identique à celle des premier et troisième essais.

Finalement : E totale = $0^{volt},34$ pour 4 éléments; soit $0^{volt},51$ pour 6.

Le circuit étant ouvert, 2 minutes après, E totale = $0^{volt},37$ pour 4 éléments, soit $0^{volt},55$ pour 6 éléments.

A ce moment, d'après l'analyse chimique, 16 centièmes du bicarbonate de soude avaient été neutralisés; l'expérience ayant duré en tout 20 heures et demie. En supposant

la neutralisation proportionnelle au temps, soit à circuit fermé (25 minutes environ), soit à circuit ouvert (20 heures), on en déduit que le poids du bicarbonate neutralisé s'élève environ à $0^{g},134$: ce qui équivaut à $0^{g},0016$ d'hydrogène, soit par minute $0^{mg},01$ sensiblement. Ce chiffre, multiplié par une constante, représente, l'équivalence de l'énergie chimique.

Comparons ces valeurs avec l'intensité observée. Celle-ci, mesurée au bout de quelques minutes, représente une valeur moyenne voisine de 2^{div} dans les différents essais, soit

$$I = \frac{2}{2000000} = 0^{amp},000001 ;$$

ce qui équivaut à un dégagement de $0^{mg},0000006$ par minute.

D'après ces chiffres, on voit que l'énergie électrique répond toujours à une fraction très petite de l'énergie chimique. Aussi observe-t-on un épuisement rapide de la pile lorsque le circuit est fermé; la force électromotrice tombant en 5 minutes au quart ou au tiers de sa valeur initiale, pour reprendre cette force plus ou moins vite avec sa valeur initiale déterminée, à la suite d'un repos suffisamment prolongé à circuit ouvert.

Quant à la recherche d'un débit électrolytique extérieur, elle n'a rien donné et ne saurait rien donner avec 6 éléments, ni même avec 12 éléments, d'après la valeur de voltage final. En effet, le voltage final à circuit fermé tombant rapidement à $0^{volt},29$ avec 6 éléments, il faudrait au moins 36 éléments pour dépasser le voltage limite $1^{volt},6$, indispensable pour électrolyser l'eau acidulée, en supposant une intensité suffisante. Or celle-ci n'a pas été mesurée avec un si grand nombre d'éléments; les phénomènes de polarisation se développent d'ailleurs alors trop rapidement pour laisser espérer quelque succès.

2. *Acide formique* (vase extérieur, pôle +) et *bicarbo-*

nate (vase poreux intérieur, pôle —)

$$CHNaO^3 + CH^2O^2.$$

Force électromotrice. En 1901 : 1 élément, E = $0^{volt}, 19$. On remarquera la presque identité de la force électromotrice observée avec les acides formique et lactique opposés au bicarbonate de soude; ce qui répond à une même réaction chimique spécifique et à une même énergie chimique apparente, comme pour les chaleurs de neutralisation.

III. — Action d'un acide libre sur son sel de sodium.

Huit systèmes ont été étudiés au point de vue de la force électromotrice. L'intensité a été déterminée pour deux de ces systèmes. Voici les données des observations : le sel est placé dans le vase poreux intérieur (pôle —), l'acide dans le vase extérieur (pôle +).

Forces électromotrices.

1. *Sulfate de soude et acide sulfurique* (bibasique)

$$SO^4Na^2 + SO^4H^2.$$

1901. 1 élément avec vase poreux : E = $0^{volt}, 23$; $0^{volt}, 20$; $0^{volt}, 24$.

1902. 1 élément avec vase poreux : $0^{volt}, 24$. 1 élément sans vase poreux : $0^{volt}, 20$.

La valeur E = $0^{volt}, 24$ équivaut à $5^{Cal}, 7$.

2. *Chlorure de sodium et acide chlorhydrique* (monobasique)

$$NaCl + HCl.$$

1901. 1 élément : $0^{volt}, 13$; $0^{volt}, 12$; $0^{volt}, 14$.
1902. 1 élément : $0^{volt}, 12$; $0^{volt}, 135$.

La valeur E = $0^{volt}, 13$ équivaut à $3^{Cal}, 2$.

3. *Azotate de soude et acide azotique*

$$AzO^3Na + AzO^3H.$$

1 élément : $0^{volt},15$.

La valeur E équivaut à $3^{Cal},6$.

4. *Acétate de soude et acide acétique*

$$C^2H^3NaO^2 + C^2H^4O^2.$$

1 élément : $0^{volt},135$; $0^{volt},12$; $0^{volt},14$.

$E = 0^{volt},13$; équivaut à $3^{Cal},2$.

5. *Lactate de soude et acide lactique*

$$C^3H^5NaO^3 + C^3H^6O^3.$$

1 élément : $0^{volt},14$; $0^{volt},14$; $0^{volt},13$; $0^{volt}12$.

E équivaut à $3^{Cal},2$.

6. *Formiate de soude et acide formique*

$$CHNaO^2 + CH^2O^2.$$

1 élément : $0^{volt},05$; $0^{volt},095$; $0^{volt},08$; $0^{volt},14$; $0^{volt},12$. Polarisation, qui semble disparaître peu à peu.

7. *Oxalate de soude et acide oxalique* (bibasique)

$$C^2Na^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

1 élément : $0^{volt},22$; $0^{volt},23$; $0^{volt},21$; $0^{volt},19$.

$E = 0^{volt},22$ équivaut à $5^{Cal},2$.

8. *Chlorhydrate d'ammoniaque et acide chlorhydrique*

$$AzH^4Cl + HCl.$$

1 élément : $0^{volt},14$; $0^{volt},11$.

E équivaut à $3^{Cal},1$.

Les analogies thermochimiques entre les sels d'acides monobasiques, chlorures et azotates, acétates, lactates, se retrouvent ici entre les valeurs numériques des forces électromotrices. De même entre les sels d'acides bibasiques : sulfates et oxalates.

Cependant, dans cet ordre de réactions, la chaleur chimique apparente n'offre point de relation directe avec la force électromotrice.

En effet, avec les acides azotique, chlorhydrique et autres acides monobasiques forts, la chaleur dégagée par le mélange de ces acides avec leurs sels de soude, en solutions étendues, d'après mes mesures, est très petite et souvent de l'ordre de grandeur de la chaleur d'une simple dilution par l'eau de l'acide ou de son sel. Avec l'acide formique seul, la chaleur dégagée à la température ordinaire s'élève un peu plus haut, soit à $+0^{Cal},12$ vers 15°. Avec l'acide acétique, on a $+0^{Cal},08$; tous ces chiffres se rapportant à 1^{mol} dissoute dans 2^{l}. Or de telles valeurs correspondraient environ à $0^{volt},05$ ou $0^{volt},03$.

Avec les acides bibasiques, tels que l'acide sulfurique, même étendu, il se forme dans les liqueurs une dose notable de sel acide, existant à l'état dissous et dont l'état de dissociation varie avec la dilution. Cette formation, dans l'état dissous, est accompagnée par une absorption de chaleur qui varie, d'après mes mesures, suivant la dilution : depuis $-1^{Cal},23$ ($SO^4HNa = 2^l$) jusqu'à $-0^{Cal},80$ ($SO^4HNa = 10^l$), vers la température de 15°. La chaleur spécifique moléculaire de la solution de bisulfate surpassant d'ailleurs la somme de celles de ses composants, d'après Marignac, de 20 unités environ par molécule SO^4NaH, dissoute dans 25 à 100 H^2O, il en résulte que cette absorption de chaleur croîtrait en valeur absolue avec l'élévation de température, jusqu'à être doublée vers 100°; tandis qu'elle diminuerait avec l'abaissement de température jusqu'à $-1^{Cal},1$ vers la température de zéro.

La formation du bioxalate de soude dissous répond également à une absorption de chaleur : soit $-0^{Cal},78$ pour $C^2HNaO^4 = 1^l$.

Nous rencontrons donc ici de nouveaux exemples, dans lesquels une réaction apparente endothermique répondrait à un développement d'une force électromotrice notable.

Cependant, il n'est pas douteux qu'il existe, dans les cas de ce genre, une chaleur de combinaison véritable et mesurable lorsque la formation effectuée du sel acide est rapportée à l'état solide. Mais, pour l'état dissous, cette chaleur de combinaison est masquée par la grandeur inégale des chaleurs de dissolution des trois corps mis en jeu dans la réaction : acide, sel acide et sel neutre. En effet, d'après mes mesures, la formation du bisulfate solide, avec ses composants solides

$SO^4H^2 + SO^4Na^2 = 2SO^4NaH$, dégage ...... $+8^{Cal},1$

De même celle du bioxalate

$C^2H^2O^4 + C^2Na^2O^4 = 2C^2HNaO^4$ dégage.... $+1^{Cal},9$

La combinaison de l'acide avec son sel neutre répond donc en réalité, dans ces cas, à un dégagement de chaleur et à un développement d'énergie, susceptible d'intervenir jusqu'à un certain point dans la production de l'énergie voltaïque représentée par la force électromotrice.

Toutefois cette interprétation ne semble guère acceptable lorsqu'il s'agit de rendre compte de la force électromotrice mise en jeu dans la réaction des acides monobasiques forts, tels que l'acide chlorhydrique sur le chlorure de sodium, ou l'acide azotique sur l'azotate de soude; du moins en présence d'un excès d'eau. Tout au plus pourrait-on admettre ici la formation de certains hydrates salins dans l'état dissous. Ce sont là des points qui demandent à être approfondis, surtout si l'on se rappelle que l'entropie joue un rôle capital dans le calcul de la force électromo-

trice et qu'elle fait intervenir en principe tous les phénomènes de combinaison plus ou moins connus, entre l'acide, les sels et l'eau, depuis le zéro absolu jusqu'à la température ordinaire.

Quoi qu'il en soit, j'ai cru utile d'établir l'existence d'un courant continu et de mesurer les intensités pour un certain nombre d'exemples empruntés aux réactions entre les sels neutres et leurs acides.

Intensités.

1. *Sulfate de soude et acide sulfurique*

$$SO^4Na^2 + SO^4H^2.$$

(*a*) 6 éléments. Avec vases poreux. — E totale actuelle $= 0^{volt},78$. Résistance : 4000 ohms.

Premier essai. Circuit fermé, après 2 minutes, déviation : 1^{div} du galvanomètre; après 3 minutes : $0^{div},8$; après 5 minutes : $0^{div},5$. E totale $= 0^{volt},13$.

En 24 minutes, circuit ouvert, E totale remonte à $0^{volt},31$. On ferme le circuit.

Deuxième essai. Déviation après 2 minutes : $0^{div},3$; après 5 minutes : $0^{div},1$. E totale $= 0,024$.

Circuit ouvert : E totale remonte en 5 minutes à $0^{volt},48$.

Troisième essai. Circuit fermé. Il y a encore une intensité très appréciable : $0^{div},1$ environ, à peu près constante. E totale est tombée à $0^{volt},04$.

12 heures plus tard, circuit ouvert : E totale $= 0,12$. Intensité non appréciable.

On voit qu'il existe dans cette pile (récemment construite) un courant continu, mais d'intensité faible. La force électromotrice de 6 éléments est d'ailleurs insuffisante, d'après le calcul, pour décomposer l'eau acidulée,

même avec addition de pyrogallol et sous pression réduite; ce que l'expérience a confirmé.

Quant au débit chimique, en l'estimant, d'après les résultats obtenus pendant 1 heure, comme proportionnel à l'accroissement du titre acide du liquide contenu dans le vase poreux, il équivalait au débit moyen de $0^{mg},0006$ d'hydrogène par minute. Mais il s'accélère avec le temps. Au bout de 3 heures le titre acide gagné équivalait en moyenne à $0^{mg},014$ d'hydrogène par minute. Cette accélération dans le passage de l'acide modifie la liqueur, de façon à diminuer la force électromotrice, laquelle dépend de l'écart existant entre la composition des liquides des deux vases.

(*b*) Acide sulfurique (vase supérieur) versé dans le sulfate de soude (vase inférieur). Éléments à siphon, sans vases poreux.

$E = 0^{volt},20$ par élément. Cette valeur a été observée aussi bien avec le robinet fermé qu'avec le robinet ouvert: effet attribuable à la mince couche d'acide qui mouille le boisseau du robinet (*voir* p. 222). Mais cette identité accuse seulement une différence égale de potentiel; car il n'y a débit chimique et voltaïque corrélatifs qu'à robinet ouvert.

Dans cette dernière condition, on a observé alors avec 2 éléments, E totale $= 0^{volt},36$. Résistance extérieure : 4000 ohms. Circuit fermé.

Déviation : après 2 minutes, $1^{div},5$; après 3, 4, 5 minutes, chaque fois : $0^{div},9$. Cette déviation a été constatée en agitant continuellement le liquide inférieur avec une baguette de verre, de façon à rendre la liqueur homogène.

A ce moment, sur 2 éléments, E totale $= 0^{volt},05$. Le circuit ouvert, E totale remonte en 1 minute à $0^{volt},14$; soit 0,07 pour 1 élément.

Dans ces conditions, l'intensité constatée serait, au bout de 5 minutes, cinq fois aussi considérable qu'avec les

piles à vases poreux, pour un même nombre d'éléments.

Ces intensités accusent un courant électrique continu. Mais, en raison de la chute rapide de la force électromotrice, elles ont été insuffisantes pour donner lieu à des phénomènes d'électrolyse extérieure manifestes.

2. *Chlorure de sodium et acide chlorhydrique*

$$NaCl + HCl$$

6 éléments avec vases poreux, examinés presque aussitôt avec le remplissage, avant que le maximum soit atteint.

$$E \text{ totale} = 0^{volt},27$$

Circuit fermé : $R = 4000^{ohms}$.

Premier essai. Déviation : après 1 minute, $0^{div},5$; après 3 minutes, $0^{div},2$; après 5 minutes, $0^{div},1$.

Elle demeure presque constante pendant quelque temps. A ce moment E totale $= 0^{volt},06$.

Circuit ouvert : après 1 minute, E totale $= 0^{volt},12$; elle remonte ensuite très lentement.

Deuxième essai. E totale $= 0^{volt},20$. Déviation après 3 minutes, $0^{div},1$; à peu près constante pendant les 3 minutes suivantes; alors E totale $= 0^{volt},07$.

A ce moment, c'est-à-dire au bout de 1 heure, le circuit tant ouvert que fermé, le titre acide du liquide intérieur accuse seulement $0^{g},003$.

La faiblesse de cette action chimique répond à la faiblesse de l'intensité du courant. L'existence continue de ce dernier n'en est pas moins réelle.

Au bout de 4 heures, si l'on ferme le circuit, il y a une déviation au premier moment; mais il n'y a plus d'intensité appréciable après quelques minutes. E totale tombe alors à $0^{volt},04$.

Il n'y a pas lieu de rechercher ici une décomposition électrolytique appréciable, en raison de la faiblesse de la force électromotrice.

IV. — ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX DISSOLUTIONS ÉTENDUES D'UN MÊME SEL.

Chlorure de sodium concentré

$$(NaCl + 10H^2O)$$

vase poreux intérieur pôle +; et chlorure de sodium étendu

$$(NaCl + 200H^2O)$$

vase extérieur pôle —.

Force électromotrice. — 1901. Trois expérimentateurs différents : Pour 1 élément $E = 0^{volt},12$; $0^{volt},12$; $0^{volt},12$, vers 20° à 25°. 1902, à 15° : $0^{volt},12$; $0^{volt},12$. Ce chiffre équivaut à $+ 2^{Cal},8$.

Intensité. — On a opéré avec 12 éléments, en employant comme résistance extérieure celle du galvanomètre, soit 205 ohms. Dans ces conditions, il se produit une déviation, preuve de l'existence d'un courant continu; déviation très faible d'ailleurs. L'intensité du courant est inférieure à celle qui serait susceptible de fournir un débit électrolytique extérieur manifeste.

Ces résultats ont été observés successivement avec une pile à vases poreux et avec une pile à siphon, sans vases poreux.

En fait, je n'ai reconnu aucun indice d'électrolyse extérieure avec 24 éléments et un voltamètre contenant, soit de l'acide étendu, soit cet acide additionné de pyrogallol, même sous une pression réduite à $0^m,01$.

En opérant avec une pile de 48 éléments, dont la force électromotrice totale était égale à $6^{volts},0$, d'après mesures, on n'a obtenu non plus aucun résultat. A la fin de l'essai d'électrolyse, qui a duré quelques minutes, E totale était tombée à $3^{volts},3$, soit à la moitié environ de sa valeur initiale; chiffre très supérieur, d'ailleurs, à celui qui serait

nécessaire pour provoquer l'électrolyse de l'eau acidulée.

L'évaluation de l'intensité des piles de ce genre a été déterminée à différentes reprises. Je transcrirai ici seulement le détail de l'une de ces déterminations :

	h m		volt
12 éléments, circuit ouvert	10.40	E tot. = 0,016 × 12.	= 0,19
»	10.56	» .	= 0,21
»	11.51	» .	= 0,53
»	12.02	» .	= 0,77
»	2.29	E tot. = 0,10 × 12..	= 1,20

Ces différences résultent des conditions du mélange, en raison de l'imbibition progressive du vase poreux.

On a fermé le circuit pendant quelque temps, sur une R extérieure de 100000 ohms. On a observé une déviation très faible, mais réelle et permanente. Cette déviation cesse aussitôt si le circuit est ouvert.

A ce moment E totale = $0^{volt},54$.

Au bout d'un certain temps cette force électromotrice est remontée : E totale = $1^{volt},08$.

Voici les intensités observées dans ces conditions en fermant le circuit avec R = 100000 ohms.

Déviation après 1 minute : $0^{div},5$; 3 minutes : $0^{div},3$; 5 minutes : $0^{div},3$.

E totale finale = $0^{volt},54$; I = $0^{amp},00000015$.

45 minutes après, E totale était remontée à $0^{volt},96$.

Les intensités, même initiales, sont insuffisantes pour produire un débit électrolytique extérieur visible, et les forces électromotrices finales sont inférieures à celles qui pourraient contre-balancer la force contre-électromotrice du voltamètre à pyrogallol ($0^{volt},8$).

Si nous comparons ces phénomènes aux effets calorifiques produits par le mélange des liquides, nous reconnaîtrons d'abord que le phénomène thermique, observable à la température ordinaire, pour le mélange des deux

liqueurs actuelles, est endothermique; soit pour les concentrations et la température ci-dessus : $Q = - 0^{Cal},74$, d'après des expériences spéciales. Mais cette valeur n'est pas comparable directement avec la force électromotrice.

En effet, la *chaleur de dilution* est une résultante complexe, qui varie rapidement avec la température. J'ai montré ailleurs que ces variations peuvent être calculées d'après la connaissance des chaleurs spécifiques des dissolutions (*Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 125). Ces dernières paraissent corrélatives de la fixation d'un certain nombre de molécules d'eau combinées sur la molécule saline. Quoique les variations des chaleurs spécifiques avec la température soient lentes, elles aboutissent, dans le cas actuel, à changer de signe le phénomène thermique, par suite de l'élévation de la température.

En fait, d'après les mesures connues des chaleurs spécifiques, la chaleur dégagée par la dilution précédente deviendrait nulle vers 50° : résultat qui s'accorde avec les expériences récentes de M. Colson [1]; puis elle serait positive et acquerrait vers 100° une valeur voisine de $+ 1^{Cal},5$.

Quoi qu'il en soit, à la température ordinaire, il y a refroidissement, c'est-à-dire perte d'énergie, dont la restitution a lieu lentement par le milieu ambiant.

Pour le cas présent, l'origine chimique de l'énergie qui se traduit par la force électromotrice pourrait être cherchée dans l'existence, au sein des liqueurs, d'un hydrate de l'ordre du composé cristallisé bien connu

$$NaCl + 2H^2O,$$

composé dont la formation pour l'état solide dégagerait environ $+ 4^{Cal}$, d'après les analogies tirées des hydrates

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXXXIII, p. 1209, décembre 1901.

analogues du bromure de sodium et de l'iodure de sodium. Un semblable hydrate existe probablement à l'état de dissociation partielle, au sein des liqueurs, et sa dose varierait avec la dilution. Mais c'est là une hypothèse assez incertaine, surtout en présence du développement des forces électromotrices, observées lors de la réaction de la soude sur les sels neutres de cette base (*voir* plus loin). Il convient également ici de tenir compte de cette circonstance que l'entropie répond à la formation de tous les composés susceptibles de se former dans l'invervalle compris entre la température ordinaire et le zéro absolu.

V. — Action d'une base libre sur un sel de la même base.

Les piles fondées sur cette réaction sont des plus intéressantes, à cause de la grandeur relative des forces électromotrices et des intensités observées, laquelle contraste avec l'absence apparente de réaction chimique bien définie. Mais avant de discuter cette question, il convient de donner le détail des expériences.

1. *Soude et chlorure de sodium :* $NaOH + NaCl$.

La soude est placée dans le vase poreux (pôle —), et le sel dans le vase intérieur (pôle +).

Force électromotrice.

1901. 1 élément avec vases poreux $E = 0^{volt},33$; $0^{volt},40$; $0^{volt},35$; $0^{volt},40$; $0^{volt},41$, vers $25°$.

1902. Avec vases poreux, $0^{volt},31$; $0^{volt},30$, vers $15°$. Sans vases poreux, $0^{volt},30$.

Le chiffre 0,40 équivaut à $9^{Cal},4$; le chiffre 0,30 à $7^{Cal},0$.

Intensité. — (*a*) $NaOH$ ($1^{éq} = 5^{l}$, vase intérieur, poreux, pôle —), $NaCl$ ($1^{éq} \doteq 5^{l}$, vase extérieur pôle +). 6 éléments (en partie polarisés).

Premier essai. E totale initiale $= 0^{volt},19 \times 6 = 1^{volt},14$;

R = 4000^{ohms}, circuit fermé. Après 2 minutes : $6^{div},5$. après 3 minutes : 5^{div} ; 4 minutes : $4^{div},5$; 5 minutes : 4^{div} ;
E finale tombe à $0^{volt},10 \times 6 = 0^{volt},60$.

Circuit ouvert. En 20 minutes E totale remonte à

$$0^{volt},16 \times 6 = 1^{volt},96.$$

Deuxième essai. Circuit fermé de nouveau. Après 2 minutes : 4^{div} ; de 3 à 5 minutes : 3^{div}.

E totale tombe à $0^{volt},05 \times 6 = 0^{volt},30$.

On voit que le voltage de cette pile n'atteint pas les $1^{volt},6$ qui seraient nécessaires pour décomposer dans le voltamètre l'eau acidulée par l'acide sulfurique. En fait ce dégagement n'a pas été observé.

Cependant, lorsque l'on ajoute du pyrogallol dans le voltamètre à eau acidulée, le dégagement de l'hydrogène exigeant seulement $0^{volt},8$; il serait possible à la rigueur de l'observer avec le voltage initial $1^{volt},12$. Mais comme la force électromotrice est tombée au cours de l'expérience à $0^{volt},60$ et $0^{volt},30$, elle est en réalité devenue trop faible.

En définitive, tous ces voltages et intensités sont insuffisants pour produire un dégagement de gaz visible dans le voltamètre, même à pression réduite et avec pyrogallol.

Quant au débit chimique, un centième de la soude très sensiblement, d'après mesures analytiques, était sorti du vase poreux en 1 heure ; soit $0^{g},004$, quantité équivalente à un débit de $0^{mg},07$ d'hydrogène par minute ; en supposant qu'on puisse admettre cette équivalence au point de vue de la réaction chimique mal connue qui s'accomplit dans la pile actuelle.

La dose de chlorure de sodium, qui avait traversé en ce moment la paroi poreuse pour pénétrer dans le vase poreux, ne répondait qu'à une trace non pondérable.

(*b*) 6 éléments avec vases poreux : E totale initiale = $1^{volt},7$ ou $0,282 \times 6$ final ; $1^{volt},14$ et R extérieure :

54000 ohms. Déviation, après 2 minutes : $8^{div},7$; 4 minutes : $7^{div},6$; 5 minutes : 7^{div}.

Les potentiels sont supérieurs à ceux de (*a*).

$$\rho = \frac{1,14}{7} 2\,000\,000 - 54\,000 = 271\,700^{ohms},$$ résistance intérieure.

Voltamètre à pyrogallol

$$i' = \frac{1,14 - 0,8}{271\,700} = 0^{amp},000\,001\,2,$$

répond à H par minute $0^{mg},000\,000\,7$; quantité trop petite pour donner lieu à un dégagement visible, d'après les observations relatives à la limite.

En fait, on n'a rien observé, avec le voltamètre à pyrogallol, même à pression réduite, telle que $0^{m},002$.

(*c*) Autre batterie de 6 éléments : E totale initiale $= 1^{volt},62$; finale $1^{volt},19$.

On a fermé tout d'abord le circuit sur le galvanomètre et le voltamètre à pyrogallol, sous une pression $0^{m},002$.

Déviation, après 1 minute : $5^{div},5$; 1 minute $\frac{1}{2}$: $4^{div},5$.

$i' = 0^{amp},000\,002\,2$ mesurée *directement* après 1 minute $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire prise au début ; puis elle tend à décroître. Ce chiffre répond à H par minute : $0^{mg},000\,001\,3$. Or cette valeur est inférieure à $0^{mg},000\,003\,8$, limite qui répondrait à une pression un peu plus forte, $0^{m},005$. Nous sommes donc au-dessous des limites extrêmes du phénomène. En fait, on n'a observé aucune électrolyse apparente avec le voltamètre à pyrogallol, sous cette pression $0^{m},002$.

(*d*) Un autre essai a été exécuté avec des éléments sans vase poreux, dans lesquels le mélange du chlorure de sodium (vase supérieur) avec la soude (contenue dans un vase bitubulé inférieur), s'accomplissait par un siphon de

verre à robinet.

6 éléments : E initiale totale = $0^{volt},30 \times 6 = 1^{volt},80$,
R extérieure : 4000 ohms.

Circuit fermé (en agitant continuellement le liquide du vase inférieur).

Après 2 minutes : 15^{div}; 3 minutes : 9^{div}; 4 minutes : 8^{div};
5 minutes : $7^{div},5$; E totale finale : $0^{volt},15 \times 6 = 0^{volt},90$.

Ici le voltage final est inférieur à la limite nécessaire pour une décomposition électrolytique continue de l'acide sulfurique étendu dans le voltamètre; il est au contraire un peu supérieur à la limite $0^{volt},8$, qui répondrait à un dégagement d'hydrogène, avec le concours du pyrogallol dans le voltamètre. Mais le calcul montre que l'intensité est insuffisante pour qu'il puisse y avoir, même dans ces conditions extrêmes, électrolyse manifeste dans le voltamètre. En effet,

$$E = 0,90;$$

$$I = \frac{8^{amp}}{2\,000\,000}; \qquad \rho = 221\,000 \text{ ohms};$$

$$i' = \frac{0^{amp},1}{221\,000} = 0^{amp},000\,0004;$$

$$\text{H dégagé par minute} = 0^{mg},000\,000\,24;$$

la limite sous pression réduite avec pyrogallol étant 0,000 0038, c'est-à-dire quinze fois plus élevée.

(*e*) On a disposé 36 éléments $NaOH + NaCl$, avec vases poreux. Au bout d'une demi-heure, on a trouvé par expérience E initiale totale = $8^{volts},2$.

Premier essai. On a fermé le courant sur un voltamètre à eau acidulée avec pyrogallol, sous une pression de $0^{m},005$. Aucun gaz ne s'est manifesté. Après 3 minutes, on a mesuré l'intensité, avec

R extérieure = 80 000 ohms,

Circuit fermé, après 3 minutes nouvelles : $4^{div},5$;
après 5 minutes : 4^{div}; après 6 minutes : $3^{div},7$.

A ce moment,

$$E \text{ totale finale} = 3^{volt},13,$$

soit $0^{volt},087 \times 36$.

Circuit ouvert, en quatre minutes, E remonte à $5^{volts},4$.

L'intensité

$$I = 0^{amp},00000185 \text{ (pour } 3^{div},7);$$

$$\rho \text{ intérieure des 36 éléments} = 1610000 \text{ ohms};$$

$$i \text{ (voltamètre à } SO^4H^2 \text{ étendu)} = 0^{amp},000001,$$

répond à $0^{mg},0000006$ H par minute.

Ce dernier chiffre est inférieur au chiffre $0^{mg},000010$, c'est-à-dire à la limite extrême d'une réaction visible.

$$i' \text{ (voltamètre avec pyrogallol)} = 0^{amp},0000014,$$

répond à $0^{mg},0000008$ H par minute.

Ce dernier chiffre est également inférieur au chiffre $0^{mg},0000038$, limite extrême.

On remarquera que l'intensité avec 36 éléments est un peu moindre que celle qui a été observée avec 6; ce qui est conforme aux observations de la page 203.

En somme, ces valeurs expérimentales rendent bien compte de l'absence de débit apparent, malgré l'existence d'un courant continu et d'une force électromotrice considérable pendant toute la durée de l'expérience.

2. *Soude et azotate de soude* : $NaOH + AzO^3Na$.

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},38$; $0^{volt},42$; $0^{volt},36$. Equivaut à $9^{Cal},2$.

3. *Soude et sulfate de soude* : $NaOH + SO^4Na^2$.

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},14$; $0^{volt},12$. Equivaut à $3^{Cal},5$.

4. *Soude et acétate de soude* : $NaOH + C^2H^3NaO^2$.

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},21$; $0^{volt},26$; $0^{volt},22$. Equivaut à $5^{Cal},4$.

5. *Soude et lactate de soude* : $NaOH + C^3H^5NaO^3$.

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},22$; $0^{volt},21$; $0^{volt},22$. Equivaut à $5^{Cal},1$.

6. *Soude et formiate de soude :* $NaOH + CHNaO^2$.

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},19$; $0^{volt},17$; $0^{volt},22$; $0^{volt},19$. Equivaut à $4^{Cal},5$.

7. *Soude et oxalate de soude :* $NaOH + C^2Na^2O^4$.

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},11$; $0^{volt},12$; $0^{volt}11$. Equivaut à $2^{Cal},5$.

8. *Ammoniaque et chlorhydrate d'ammoniaque :*

$$AzH^3 + AzH^4Cl.$$

1901. Pour 1 élément $E = 0^{volt},24$; $0^{volt},25$. Equivaut à $5^{Cal},6$.

Les analogies thermochimiques ordinaires entre les azotates et les chlorures, entre les acétates, les lactates et les formiates, entre les sulfates et les oxalates sont observées ici.

On remarquera au contraire la dissemblance des sels bibasiques qui fournissent les valeurs les plus faibles et les sels monobasiques qui l'emportent. Il n'y a pas de relation apparente entre le degré de dissociation des sels étudiés par l'eau et la grandeur des forces électromotrices, comme le montre la comparaison entre ces trois séries de sels : les chlorures et azotates donnant une force électromotrice supérieure aux acétates, lactates et formiates, qui sont plus dissociés ; tandis que les sulfates et oxalates, vraisemblablement moins dissociés, fournissent la force électromotrice la plus faible.

Quoi qu'il en soit, la chaleur chimique apparente, c'est-à-dire celle qui résulte du mélange, dans le calorimètre, des liqueurs constitutives de chacun des éléments de pile ci-dessus, est insignifiante, d'après mes expériences.

Cependant on serait porté *a priori* à attribuer les forces électromotrices considérables correspondant à des

nombres de calories assez grands, à la formation de sels basiques. Mais c'est là une hypothèse pure ; car de tels sels, dans des dissolutions étendues, ne se manifestent par aucun autre caractère, tel que pourrait l'être un dégagement de chaleur notable. Ils ne paraissent donc pas exister en dissolution à la température ordinaire. Cette même considération paraît exclure également la formation d'hydrates salins particuliers, dont la présence des alcalis augmenterait la stabilité. Cependant on pourrait à la rigueur concevoir qu'une formation de certains hydrates alcalins, ou de certains sels basiques, — devenus plus stables à mesure que la température est plus basse, — jouât quelque rôle dans les variations de l'énergie qui concourent à déterminer la force électromotrice. En tout cas, ces observations révèlent quelque action singulière, dont l'interprétation reste obscure.

Remarquons en passant que l'on découvre ici l'origine véritable d'une force électromotrice exceptionnelle, observée dans la combinaison galvanique suivante :

$$Hg \mid HgCl - KCl - KOH + \tfrac{1}{2} Hg^2O \mid Hg.$$

Cette force ne paraît pas corrélative de la réaction du chlorure mercureux sur la potasse, laquelle absorbe $-\frac{1}{2}3^{Cal},3$; mais elle me semble dépendre, en réalité, de la réaction de la potasse sur le chlorure de potassium. En effet, il y a concordance à peu près complète entre la valeur trouvée, laquelle répond à $7^{Cal},6$, et le chiffre qui se déduit de la différence entre les valeurs $9,4 - 1,6 = 7^{Cal},8$, résultant de mes propres déterminations sur le sel de soude. Je signale ce rapprochement, sans y insister autrement.

Il résulte des cinq séries d'expériences qui viennent d'être résumées cette constatation : que les forces électromotrices, souvent considérables, développées dans les conditions que

j'ai décrites, par la réunion d'un grand nombre d'éléments de pile, éléments constitués par des réactions simples de neutralisation ou analogues, ces forces électromotrices, dis-je, ont donné lieu à la rigueur à un débit suffisant, pour produire des phenomènes d'electrolyse extérieure appréciables; mais seulement dans le cas où il s'est agi de l'action directe d'un acide sur une base; cette électrolyse extérieure était aidée, d'ailleurs, par le concours d'un agent capable d'absorber l'oxygène au sein de la liqueur électrolysée. Ce sont bien là des conditions susceptibles d'intervenir dans la Chimie physiologique. Au contraire, jusqu'à présent, je n'ai réussi à manifester aucune électrolyse extérieure avec des piles fondées sur la simple réaction d'un acide sur son propre sel alcalin, ou de la soude sur son propre sel, dérivant de son union avec un acide fort, non plus que par la réaction d'un acide sur le sel d'un autre acide de force moyenne. Tandis que j'ai réussi fort bien en faisant intervenir simultanément aux réactions salines des réactions oxydantes et réductrices, provoquées au sein des piles elles-mêmes avec le concours de conditions décrites dans les Mémoires suivants, lesquelles sont comparables à certains égards aux réactions accomplies dans les organismes vivants au cours des phénomènes physiologiques.

RECHERCHES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

SIXIÈME MÉMOIRE.

ÉTUDE SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DES LIQUIDES OXYDANTS ET RÉDUCTEURS AVEC DISSOLVANT COMMUN.

Les conditions générales de la construction de ces piles

ont été exposés plus haut (p. 213-215). Entrons dans le détail de l'exécution des expériences.

1° Les *corps oxydants* et les *corps oxydables* peuvent être *opposés directement* les uns aux autres, de façon à constituer des éléments de pile. Mais, en raison du peu de conductibilité électrique des dissolutions des composés précédents, de tels éléments de pile sont peu pratiques. Dès lors, j'ai recouru aux artifices suivants :

2° *Addition aux dissolutions des corps précédents d'un agent susceptible de rendre les liqueurs conductrices.* — Si cet agent est employé suivant une proportion identique aux deux pôles de la pile, celle-ci étant chargée avec une dissolution oxydable (ou oxydante) unique, il est clair qu'il ne saurait y avoir courant. Mais le courant voltaïque peut être développé avec une liqueur conductrice identique dans les deux vases, si l'on ajoute le *composé oxydable à un seul pôle*. Il sera particulièrement intense, si l'*agent* destiné à donner de la conductibilité *exerce une réaction chimique propre sur le corps oxydable :* par exemple, une dissolution de soude, liqueur conductrice dans les deux vases, et du formol à un pôle seulement.

3° *A fortiori,* si l'on oppose aux deux pôles différents *un corps oxydant et un corps oxydable;* ces deux corps étant dissous dans un *liquide conducteur identique,* tel que l'acide sulfurique étendu, ou la dissolution aqueuse de chlorure de sodium.

4° *L'agent commun qui rend les liqueurs conductrices peut être employé en proportion inégale dans les deux dissolutions placées autour des pôles :* auquel cas ses deux dissolutions développent par elles-mêmes un courant. Étant donnée cette condition, *le corps oxydable peut être placé à un pôle ou à l'autre, isolément;* ce qui donne des forces électromotrices différentes, suivant le pôle.

5° Dans ce même cas général, on peut en outre opposer *le corps oxydable placé à un pôle, à un corps oxydant placé à l'autre pôle.*

6° Ceci nous amène à un troisième et dernier ordre de phénomènes plus général encore, c'est-à-dire aux *réactions complexes,* assimilables d'une façon plus étroite avec les conditions réalisables dans l'économie des êtres vivants : deux composés salins distincts (acide, base, ou sel) étant placés aux deux pôles, en même temps qu'un corps oxydant à un pôle; ou bien un corps oxydable à l'autre pôle; ou bien encore un corps oxydant à un pôle et un corps oxydable à l'autre pôle. Ces réactions complexes feront l'objet d'un septième Mémoire.

J'ai comparé expérimentalement des piles construites dans chacune des conditions que je viens de distinguer.

EXPÉRIENCES.

DISSOLVANT COMMUN IDENTIQUE DANS LES DEUX VASES, COMME NATURE ET CONCENTRATION.

Les dissolvants acides ou alcalins mis en œuvre répondaient à la concentration d'un équivalent, $P = 5^1$; l'eau oxygénée et le pyrogallol (poids moléculaire $M = 5^1$) ont été ajoutés à chaque vase, suivant la proportion en volume du cinquième de celui du dissolvant conducteur, identique dans les deux vases; ce qui ne modifie pas sensiblement les concentrations du dissolvant.

Voici les chiffres obtenus, tels qu'ils ont pu être observés, et sous réserve de la polarisation.

1° DISSOLUTIONS AQUEUSES DU CORPS OXYDANT ET DU CORPS OXYDABLE OPPOSÉES SANS AUCUNE ADDITION.

Eau pure.

Eau oxygénée, H^2O^2, aussi pure que possible dans le

vase intérieur poreux (pôle +); et pyrogallol, $C^6H^6O^3$, vase extérieur (pôle —) :

1 élément, $E = 0^{volt},15$.

2° ADDITION D'UN COMPOSÉ SUSCEPTIBLE DE FAIRE VARIER LA CONDUCTIBILITÉ DES LIQUEURS.

Ce composé peut être un dissolvant neutre, ou acide, ou bien alcalin.

Dissolvant neutre.

Le dissolvant était pris tel qu'il fût susceptible d'accroître la conductibilité des liqueurs.

(1). *Dissolution étendue de chlorure de sodium.*

On a procédé de trois façons différentes : H^2O^2 seulement dans le vase intérieur ou extérieur (pôle +) :

$E = 0^{volt},11$ (valeur équivalente à $2^{Cal},5$).

(2) Pyrogallol, $C^6H^6O^3$, seulement dans l'un des deux vases (pôle —) :

$E = 0^{volt},25$ (valeur équivalente à 6^{Cal}).

(3) H^2O^2 dans le vase intérieur poreux (pôle +) et $C^6H^6O^3$ dans le vase extérieur (pôle —) :

$E = 0^{volt},20$ (valeur équivalente à $4^{Cal},7$).

Dissolvants acides.

Ces dissolvants sont susceptibles d'accroître d'une façon très marquée la conductibilité des liqueurs.

1. *Dissolution étendue d'acide chlorhydrique.*

Trois dispositions différentes :

(1) H^2O^2 seulement dans le vase intérieur ou extérieur (pôle +), l'autre vase (pôle —) :

$E = 0^{volt},01$.

Comme contrôle on a opéré l'addition de H^2O^2 seulement dans l'autre vase : le voltage demeure à peu près nul.

(2) $C^6H^6O^3$ seulement dans l'un des deux vases (pôle —), l'autre (pôle +) :

E = 0^{volt}, 14.

Comme contrôle, l'addition simultanée du pyrogallol dans l'autre vase a fait tomber à peu près à zéro le voltage ; ce qui doit être.

(3) Soit enfin H^2O^2 vase intérieur (pôle +) et $C^6H^6O^3$ vase extérieur (pôle —) :

E = 0^{volt}, 24 (équivalent à 5^{Cal}, 7).

On voit que l'action du pyrogallol est prépondérante; mais la présence de l'eau oxygénée à l'autre pôle tend à l'accroître.

En somme, dans le cas (3) les résultats observés, en présence de l'acide chlorhydrique, sont sensiblement les mêmes qu'en présence du chlorure de sodium.

2. *Dissolution étendue d'acide sulfurique.*

(1). H^2O^2 seulement dans le vase intérieur (pôle +) :

E = 0^{volt}, 12.

(2). $C^6H^6O^3$ seulement dans le vase extérieur (pôle —) :

E = 0^{volt}, 20 (équivalent à 4^{Cal}, 1).

(3). H^2O^2 vase intérieur (pôle +) et $C^6H^6O^3$ vase extérieur (pôle —) :

E = 0^{volt}, 21 (équivalent à 4^{Cal}, 9).

12 éléments de ce dernier système (ayant une force électromotrice totale de 2^{volts}, 5) n'ont produit aucune action électrolytique appréciable dans le voltamètre, sous la pression ordinaire, même avec l'eau acidulée additionnée de pyrogallol. Il n'a pas été fait de mesures d'intensité.

3. *Dissolution étendue d'acide lactique.*

(1). H^2O^2 seulement dans le vase intérieur (pôle +) :

E = 0^{volt}, 01.

(2). $C^6H^6O^3$ dans le vase extérieur seulement (pôle —) :

E = 0^{volt}, 20.

(3). H^2O^2 vase intérieur (pôle +) et $C^6H^6O^3$ vase extérieur (pôle —) :

$E = 0^{volt},20$ (équivalent à $4^{Cal},7$).

Les voltages répondant à l'opposition simultanée des deux corps oxydant et oxydable sont, on le voit, peu différents pour les trois acides précédents. Mais il n'en est pas de même avec des acides plus facilement oxydables, comme on va le montrer.

4. *Disssolution étendue d'acide oxalique.*

(1). H^2O^2 vase extérieur seulement :

$E = 0^{volt},02$.

(2). $C^6H^6O^3$ vase intérieur seulement :

$E = 0^{volt},045$.

(3). $C^6H^6O^3$ vase intérieur et H^2O^2 vase extérieur :

$E = 0^{volt},10$.

12 éléments de ce dernier système (E totale $= 1^{volt},15$) n'ont produit aucun phénomène d'électrolyse; même en ajoutant du pyrogallol dans le voltamètre à eau acidulée, sous la pression normale.

5. *Dissolution étendue d'acide formique.*

La polarisation est surtout manifeste avec l'acide formique. En effet, plusieurs essais différents ont donné des valeurs très inégales :

(1). H^2O^2 seul dans l'un des deux vases :

$E = 0^{volt},51$ et $0^{volt},54$ (équivalant à $12^{Cal},0$). Il y a oxydation de l'acide formique.

(2). Pyrogallol seul dans l'un des deux vases :

$E = 0^{volt},015$ et $0^{volt},33$; polarisation irrégulière, tenant sans doute à l'amorçage de deux réactions différentes.

(3). Voici maintenant des essais exécutés avec les deux composés oxydant et oxydable, opposés successivement suivant un ordre différent. Il y a identité dans une première série; mais cette identité ne s'est pas retrouvée

dans la seconde.

	volt		volt	Cal
$C^6H^6O^3$ intér. seul.	0,015;	puis H^2O^2 extér...	0,51	
H^2O^2 extér. seul...	0,51;	puis $C^6H^6O^3$ intér.	0,53	(équiv. à 12,4)
$C^6H^6O^3$ extér. seul.	0,33;	puis H^2O^2 intér...	0,66	(équiv. à 15,8)
H^2O^2 intér. seul...	0,54;	puis $C^6H^6O^3$ extér.	0,44	(équiv. à 10,4)

Dans le dernier cas, il semble que les résultats ne sont pas les mêmes, tandis qu'ils devraient l'être en principe, quand on change l'ordre relatif des actions; c'est-à-dire suivant que l'on ajoute d'abord l'eau oxygénée dans un vase, puis le pyrogallol dans l'autre, ou inversement. Cette anomalie s'explique en supposant que la chaîne de réactions dans le système complet dépend de la première action déterminée par l'agent initial, action qui peut être amorcée différemment d'après l'expérience (2).

12 éléments d'un semblable système n'ont développé aucune électrolyse extérieure appréciable, telle que la décomposition de l'acide sulfurique étendu, même avec addition de pyrogallol dans le voltamètre et sous pression réduite. Ce résultat négatif a été observé soit en opérant avec H^2O^2 dans le vase extérieur seulement (6^{volts}); soit en opérant avec $C^6H^6O^3$ dans le vase extérieur seulement (E totale $= 4^{volts}$); soit avec les deux agents chacun à son pôle (E totale $= 6^{volts}$). Il n'y a pas eu de mesures d'intensités.

D'après les essais qui viennent d'être énumérés, les dissolvants acides ne semblent pas favorables à la production d'un débit électrolytique efficace.

Dissolvants alcalins.

Ces dissolvants sont susceptibles, en général, d'accroître la conductibilité des liqueurs, quoique à un moindre degré que les dissolvants acides minéraux.

1. *Dissolution étendue de soude.*

L'emploi de la soude (P = 5^1), comme dissolvant commun dans les deux vases, a fourni des résultats significatifs. On a étudié l'action du pyrogallol, du formol et du glucose, comme corps réducteurs.

(1) H^2O^2 dans un vase seulement :

E = $0^{volt},02$, c'est-à-dire absence de réaction sensible.

(2) *Pyrogallol* $C^6H^6O^3$ dans un vase seulement :

E = $0^{volt},29$; $0^{volt},32$ et $0^{volt},40$ (équivalant à $7^{Cal},2$ et $9^{Cal}4$).

(3) Emploi simultané de ces deux composants, suivant un ordre différent.

	volt		volt
$C^6H^6O^3$ intérieur seul.	0,40;	puis H^2O^2 extérieur...	0,27
H^2O^2 extérieur seul...	0,03;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur.	0,29
$C^6H^6O^3$ extérieur seul.	0,32;	puis H^2O^2 intérieur...	0,27
H^2O^2 intérieur seul...	0,07;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur.	0,26

Les quatre résultats finaux ont fourni des valeurs à peu près identiques, comme on devait s'y attendre. Ce voltage commun équivaut à $6^{Cal},4$.

Essais d'électrolyse :

(1) H^2O^2 seulement à un pôle : 12 éléments, rien.

(2) $C^6H^6O^3$ seul à un pôle. 12 éléments de ce système (E totale $4^{volts},0$) déterminent la formation lente des gaz dans le voltamètre à acide sulfurique étendu, sous une pression réduite à $0^m,03$. Ils produisent également la séparation de l'acide et de la base, dans une dissolution étendue de sulfate de soude.

(3) Soient maintenant $C^6H^6O^3$ à un pôle, H^2O^2 à l'autre :

1 élément E = $0^{volt},28$.

12 éléments de ce système (E totale = $3^{volts},4$) déterminent l'apparition des gaz dans l'acide sulfurique étendu du voltamètre, même sous la pression $0^m,76$.

Sous une pression réduite à $0^{m},03$, ce dégagement est rapide.

On observe aussi la décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

On remarquera l'action accélératrice produite ici par l'addition de l'eau oxygénée, avec un voltage résultant peu différent, et même moindre, par rapport à celui dû au pyrogallol seul.

Les effets de polarisation sont d'ailleurs très accusés avec ce système.

(4) *Formol* (CH^2O) dans le vase intérieur seulement : 1 élément $E = 0^{volt},48$ (équiv. à $11^{Cal},7$).

La soude est employée toujours comme dissolvant commun dans les deux vases.

6 éléments de ce système (E totale $= 2^{volts},9$) et même 4 éléments (E totale $= 1^{volt},9$) suffisent pour décomposer l'acide sulfurique étendu dans le voltamètre, sous la pression de $0^{m},76$.

Ils décomposent aussi le sulfate de soude en acide et base.

(5) *Glucose* ($C^6H^6O^3$) dans le vase intérieur seulement : $E = 0^{volt},05$.

On place alors de l'eau oxygénée, H^2O^2, simultanément, dans le vase extérieur : le voltage tombe à $0^{volt},005$; polarisation.

2. *Dissolution étendue de bicarbonate de soude.*

Pyrogallol dans l'un des vases seulement,
Ou pyrogallol à un pôle, H^2O^2 à l'autre pôle :
Pas d'électrolyse appréciable avec 12 éléments.

3. *Dissolution étendue de formiate de soude* ($P = 5^l$).

H^2O^2 dans l'un des deux vases seulement ;
Ou H^2O^2 à un pôle et pyrogallol à l'autre pôle :
Pas d'électrolyse appréciable avec 12 éléments.

4. *Dissolution étendue d'ammoniaque* (P = 5[1]).

Le rôle de l'ammoniaque comme dissolvant commun a présenté une efficacité électrolytique extérieure analogue à celle de la soude, quoique moins prononcée ; c'est ce qui résulte des essais suivants.

Pyrogallol, vase intérieur seulement.

12 éléments de ce système (E totale = 3^{volts},2) ont été sans action électrolytique dans le voltamètre sur l'acide sulfurique étendu, même à la pression $0^m,03$.

On ajoute H^2O^2 dans le vase extérieur simultanément :

12 éléments de ce système (E totale = 3^{volts},2) et même 8 éléments (E totale = 2^{volts},1) décomposent l'acide sulfurique étendu dans le voltamètre, avec apparition de gaz aux deux pôles.

Le sulfate de soude est aussi décomposé en acide et base.

Ces résultats établissent — dans une pile renfermant avec addition d'agents réducteurs seuls et, à un degré plus marqué, d'agents oxydants — l'efficacité électrolytique extérieure. Cette efficacité peut donc être attribuée à des milieux alcalins, analogues à ceux qui se rencontrent au sein de l'économie des êtres vivants.

Dissolvants oxydants ou réducteurs.

Voici maintenant des piles où le corps soit oxydant, soit réducteur, joue le rôle de dissolvant commun dans les deux vases, en étant susceptible en outre de diminuer la conductibilité des liqueurs.

1. *Dissolution étendue d'eau oxygénée.*

1 molécule H^2O^2 dans 5[1]. Cette liqueur a été placée dans les deux vases ; l'acide formique ajouté dans le vase poreux seul : 12 éléments.

Au début, sous une pression de $0^m,015$, l'eau acidulée

du voltamètre manifeste un dégagement gazeux intermittent, apparaissant par bouffées rapides. Mais ce dégagement gazeux cesse après 2 ou 3 minutes, en raison de la polarisation.

2. *Dissolution étendue de pyrogallol.*

Dans un élément de pile constitué par l'opposition de deux liquides salins différents. On a vu plus haut que, si l'on ajoute du pyrogallol au pôle négatif, ce pôle étant constitué par des solutions alcalines ou analogues, le pyrogallol accroît, en général, la force électromotrice; tandis que le même pyrogallol placé au pôle positif (solutions acides ou analogues) diminue la force électromotrice et provoque souvent des phénomènes de polarisation.

Examinons maintenant le cas où le pyrogallol est placé simultanément aux deux pôles, avec une même concentration, de façon à jouer le rôle de dissolvant commun, pour les deux liquides salins différents; dans ce cas la force électromotrice est voisine de celle observable dans le cas où le pyrogallol existe seulement au pôle négatif. Je citerai seulement l'exemple que voici, entre plusieurs du même ordre :

Pile constituée par $NaCl + 10H^2O$ (pôle +) et $NaCl + 200H^2O$ (pôle —) :

1 élément $E = 0^{volt},12$.

(1) On ajoute du pyrogallol seulement au pôle — :
1 élément $E = 0^{volt},20$.

(2) On ajoute du pyrogallol seulement au pôle + primitif :
1 élément $E = 0^{volt},004$; pôles renversés.

(3) Pour chacun des éléments envisagés dans les piles (1) et (2) on ajoute ensuite du pyrogallol au second pôle, c'est-à-dire dans les deux vases, avec une même concentration de pyrogallol. Alors on trouve :

1 élément : $E = 0^{volt},21$.

On voit que dans la pile (2), en particulier, la polarisation disparaît par cette addition et les pôles sont rétablis.

Dans la plupart des cas, cependant, le voltage est diminué par l'addition du pyrogallol au second pôle, en raison de l'effet polarisant exercé par le pôle positif (*voir* dans le Mémoire suivant : *Acide lactique et bicarbonate de soude*).

DISSOLVANT CONDUCTEUR, RENFERMANT LES MÊMES COMPOSANTS AVEC CONCENTRATION DIFFÉRENTE AUX DEUX PÔLES.

Je n'ai étudié qu'un seul exemple, celui du *chlorure de sodium,* susceptible d'accroître la conductibilité des liqueurs; il a fourni des particularités intéressantes, déjà exposées (1) à la page précédente. Il suffira d'ajouter les faits qui suivent :

(2) Pyrogallol extérieur (pôle —) :

1 élément $E = 0^{volt},20$; puis H^2O^2 intérieur (pôle +) : $E = 0^{volt},23$.

24 éléments de ce système (E totale $= 5^{volts},7$) n'ont pas produit d'électrolyse appréciable dans le voltamètre.

Ce résultat négatif, comparé aux précédents, lesquels ont été observés avec les dissolutions tant acides qu'alcalines, ainsi que les résultats du Mémoire suivant, montrent bien la nécessité d'établir une certaine chaîne de réactions convenables pour réaliser un débit électrolytique extérieur manifeste.

SUR LES SILICIURES DE COBALT,

Par M. Paul LEBEAU.

Le premier composé défini de silicium et de cobalt connu a été décrit par M. Vigouroux [1]. Ce siliciure répond à

[1] Vigouroux, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XII, 1897, p. 153.

la formule $SiCo^2$. Il prend naissance lorsque l'on fond le cobalt avec 10 pour 100 de son poids de silicium. Ses propriétés et sa préparation le rendent tout à fait comparable au siliciure de fer $SiFe^2$ cristallisé, préparé et étudié par M. Moissan (1).

Nous avons montré antérieurement que l'action du fer sur le siliciure de cuivre fondu permettait d'obtenir les siliciures de fer définis et cristallisés $SiFe^2$ et SiFe (2), et nous avons indiqué que ce procédé de préparation était susceptible de fournir également d'autres siliciures des métaux voisins du fer. C'est ainsi que nous avons pu obtenir avec la plus grande facilité un siliciure de cobalt parfaitement cristallisé répondant à la formule SiCo. Sa préparation peut être calquée sur celle du siliciure de fer correspondant :

Préparation de siliciure SiCo. — On chauffe, au four électrique de M. Moissan, dans un creuset de charbon, un mélange de 400^g de siliciure de cuivre à 10 pour 100 et 40^g de cobalt en limaille ou en menus fragments. La durée de la chauffe est de 4 à 5 minutes pour un courant de 950 ampères sous 50 volts. On obtient dans ces conditions un culot fondu peu cassant qui, traité alternativement par l'acide azotique et une solution de soude, abandonne de très beaux cristaux de siliciure de cobalt.

On peut encore effectuer cette opération au four à vent; mais il est nécessaire d'atteindre la température la plus élevée que peut donner un four bien construit pour fondre convenablement le mélange. Malgré cela il arrive souvent que, en raison de la durée de la chauffe et des déformations ou des fissures des creusets, les gaz du foyer interviennent

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 621.

(2) P. Lebeau, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 933; t. CXXXI, 1900, p. 383.

et transforment une partie du silicium en produits azotés [1] et oxydés. Aussi est-il beaucoup plus avantageux d'employer le four électrique; la réaction est alors très régulière et l'on atteint un rendement voisin du rendement théorique. Par exemple 40g de cobalt nous ont fourni 56g de siliciure Si Co; la théorie exigerait 59g.

Propriétés. — Le siliciure de cobalt se présente en cristaux prismatiques très brillants.

Sa densité à + 20° est égale à 6,30.

Il ne présente pas une très grande dureté; par frottement le verre est, en effet, faiblement entamé.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il fond vers 444° en donnant une masse métallique à cassure cristalline d'un bel éclat métallique. Fondu en présence d'un excès de cuivre, ou mieux avec un métal sans action chimique sur le silicium, il se dissocie comme le siliciure Si Fe. Cette dissociation s'observe très facilement dans l'argent en fusion :

$$2\,SiCo = SiCo^2 + Si.$$

Le fluor réagit sur le siliciure de cobalt légèrement chauffé avec incandescence; il se dégage du fluorure de silicium et il reste du fluorure de cobalt. Le chlore ne l'attaque qu'au rouge sombre.

Chauffé dans l'oxygène, le siliciure de cobalt se transforme lentement vers 1200°. Le soufre est sans action à la température de fusion du verre.

Les gaz fluorhydrique et chlorhydrique donnent, au

---

[1] Dans ce cas, la matière se réunit mal et reste en partie pulvérulente; elle laisse, après traitement par l'acide azotique, outre du siliciure de cobalt, une notable proportion d'une poudre d'un gris verdâtre, qui paraît être formée par un mélange des azotures et oxycarbures de silicium décrits par Schutzemberger et M. Colson. Nous y avons constaté la présence de l'azote et du carbone.

rouge, les fluorures et chlorures de cobalt et de silicium et de l'hydrogène.

La vapeur d'eau oxyde le siliciure de cobalt à 1200°, très incomplètement d'ailleurs; la couche d'oxyde formée produit de belles irisations à la surface des cristaux. L'hydrogène sulfuré fournit du sulfure de cobalt et du sulfure de silicium. Le gaz ammoniac réagit à haute température avec fixation d'azote. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire vers 1300°, l'azote altère superficiellement ce composé.

Le siliciure de cobalt est inattaquable par l'acide azotique étendu ou concentré, par l'acide sulfurique concentré; il se dissout lentement dans l'eau régale, plus rapidement dans l'acide chlorhydrique concentré.

Les lessives alcalines étendues sont aussi sans action; mais si on les concentre en présence du siliciure, l'attaque se produit et elle devient très rapide avec les hydrates alcalins fondus.

Les carbonates alcalins en fusion attaquent également le siliciure.

L'azotate de potassium fondu est sans action au-dessous de sa température de décomposition. Le bisulfate de potassium ne l'altère pas sensiblement au rouge.

Analyse. — L'analyse du siliciure de cobalt a pu être faite très facilement en utilisant sa solubilité dans l'acide chlorhydrique.

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour SiCo.
Silicium.....	32,26	31,80	32,07	32,50	32,18
Cobalt......	66,90	67,50	67,70	66,93	67,81

Les analyses I et IV se rapportent à un échantillon souillé d'un peu de siliciure de fer provenant du siliciure de cuivre industriel.

L'analogie existant entre les formules et les propriétés des deux siliciures de cobalt précédents et celles des siliciures de fer permettait de prévoir l'existence d'un troisième composé plus riche en silicium comparable à Si^2Fe. Les essais que nous avons faits dans cette voie ont confirmé nos prévisions. Un tel composé prend en effet naissance lorsque l'on chauffe le cobalt en présence d'un excès de silicium fondu, ou quand on soumet à l'action du four électrique un mélange de siliciure de cuivre, de cobalt et de silicium. Dans ce dernier cas, le composé est mieux cristallisé et plus facile à purifier.

Préparation du siliciure Si^2Co. — La préparation doit être effectuée de la façon suivante : on place dans un creuset de charbon 200^g de siliciure de cuivre, 20^g de cobalt et 30^g de silicium cristallisé. Ce creuset est ensuite porté dans le four électrique, où on le maintient 5 à 6 minutes, le courant étant de 900^{amp} sous 40^{volts} à 50^{volts}. Le culot métallique ainsi obtenu se brise très facilement, sa cassure est d'un gris bleu foncé. On le pulvérise grossièrement et on le traite successivement par l'acide azotique et par la lessive de soude en ayant soin de laver à l'eau après l'action de chaque réactif. Ces traitements alternés sont continués jusqu'à ce que l'acide azotique n'enlève plus de métal. Le résidu pulvérulent et cristallin est alors additionné d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, à la température du bain-marie. Ce réactif dissout le siliciure $SiCo$ qui se forme toujours dans cette préparation en petite quantité. Le siliciure Si^2Co est à peu près inattaquable dans ces conditions. Le produit est enfin lavé à l'eau et séché à l'étuve.

Les analyses faites sur des échantillons provenant d'opérations différentes montrent bien que le composé ainsi formé a pour formule Si^2Co. Il renferme souvent

comme impureté un peu de siliciure de carbone.

				Théorie pour Si^2Co.
Silicium pour 100.......	48,30	48,05	47,83	48,69
Cobalt pour 100........	50,92	51,61	51,77	51,30

Les calculs ont été effectués après avoir préalablement retranché, du poids de la prise d'essai, celui du siliciure de carbone. Ce dernier était déterminé en dissolvant le siliciure de cobalt dans l'acide fluorhydrique.

Propriétés. — Le siliciure de cobalt Si^2Co se présente sous la forme de petits cristaux de couleur foncée à reflets bleutés. Il paraît cristalliser dans le système cubique et présenter le plus souvent la forme octaédrique. Nous n'avons pu faire cependant une détermination rigoureuse. Sa densité à 0° est de 5,3. Sa dureté est comprise entre 4 et 5.

Le fluor ne l'attaque pas à froid; mais, si l'on chauffe légèrement, l'incandescence se produit, et il se dégage du fluorure de silicium, en même temps qu'il se forme du fluorure de cobalt rouge fondu, semblable au fluorure CoF^2 décrit par M. C. Poulenc [1]. Le chlore ne réagit qu'à 300°, le brome au rouge sombre et l'iode à peu près à la même température, mais sans incandescence visible.

Dans l'oxygène pur, vers 1200°, le siliciure n'est altéré que très superficiellement. Le soufre en vapeur est sans action au point de ramollissement du verre de Bohême.

L'acide sulfurique et l'acide azotique étendus ou concentrés n'attaquent pas ce siliciure.

L'acide chlorhydrique concentré réagit lentement à sa température d'ébullition. L'acide fluorhydrique, au contraire, donne en quelques instants une dissolution complète.

(1) C. Poulenc, *Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 1426.

La potasse ou la soude en solutions étendues sont sans action sur ce composé; mais, par concentration à chaud, l'attaque se produit peu à peu et devient très vive avec les hydrates alcalins en fusion. Il se comporte donc comme le siliciure de fer Si^2Fe vis-à-vis de la plupart de ces réactifs.

Conclusions. — Le procédé de préparation des siliciures métalliques par l'action d'un métal sur le siliciure de cuivre, qui dans le cas du fer nous a permis de faire une étude complète des composés siliciés de ce métal, peut être utilisé avantageusement pour des recherches semblables concernant les métaux voisins. Il nous a permis de préparer deux siliciures de cobalt nouveaux SiCo et Si^2Co. Ces composés et le siliciure $SiCo^2$ de M. Vigouroux forment une série en tous points comparable à celle des siliciures de fer. Leurs modes d'obtention et leurs principales propriétés sont identiques. Comme ces derniers, ils sont peu attaquables par les acides, et ils résistent assez bien aux agents d'oxydation.

ÉTUDE DES SILICIURES DE VANADIUM;

Par MM. H. MOISSAN et HOLT.

En dehors de l'acide vanadique et des vanadates, les composés du vanadium ont été peu étudiés jusqu'ici. L'un de nous a déjà indiqué l'existence d'un carbure de vanadium de formule CV, préparé au four électrique. Ce composé est stable, très dur, et est attaquable facilement par l'acide nitrique.

Nous avons pensé qu'il était utile de reprendre l'étude

des composés du silicium et du vanadium. L'acide vanadique, duquel nous sommes partis, a été préparé soit par la méthode que l'un de nous a indiquée précédemment, soit par la décomposition au moyen d'une élévation de température du métavanadate d'ammoniaque pur. L'acide, après sa préparation, était refondu au moment même de l'expérience, dans une capsule de platine, pour le priver complètement d'eau. Nous devons rappeler que, à la haute température du four électrique, ce composé est très volatil; aussi, dans un grand nombre de nos expériences, avons-nous préféré partir de l'oxyde V^2O^3 qui était obtenu par réduction de l'acide vanadique au rouge, dans un courant d'hydrogène pur et sec.

Siliciure de vanadium VSi^2.

Préparation. — 1° Dans une série d'expériences préliminaires, nous avons chauffé, au four électrique, de l'acide vanadique avec des proportions variables de silicium. La masse fond avec rapidité et, en étudiant ensuite les produits obtenus, on reconnaît facilement, par des traitements au moyen d'une solution alcaline étendue, que l'on se trouve en présence de différents siliciures.

Il se produit un équilibre variable avec la température et la présence d'un excès plus ou moins grand de silicium fondu. Pour arriver au composé VSi^2, nous avons chauffé un mélange d'oxyde vanadique V^2O^3 avec un peu plus de cinq fois son poids de silicium pur et cristallisé. La réaction se produit selon l'égalité suivante :

$$2V^2O^3 + 11Si = 4VSi^2 + 3SiO^2.$$

Dans ces conditions, il reste dans le bain en fusion un excès de silicium et il ne se produit que le composé VSi^2 à l'état cristallisé.

Ces expériences avaient été faites avec un courant de 600 ampères sous 50 volts. La chauffe durait de 4 à 5 minutes, mais était assez difficile à conduire.

Nous avons préféré ensuite employer un courant plus intense et chauffer moins longtemps. Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons utilisé un courant de 1000^{amp} sous 50^{volts} et nous n'avons chauffé que 2 minutes.

Le culot métallique obtenu dans ces conditions est traité au bain-marie par une solution de potasse à 10 pour 100, jusqu'au moment où tout dégagement gazeux est terminé. Le dépôt cristallin est lavé ensuite par décantation, puis chauffé au bain-marie avec de l'acide azotique à 50 pour 100 ou de l'acide sulfurique concentré. Il est utile de renouveler le traitement par la potasse et par l'acide cinq ou six fois, afin que le siliciure soit tout à fait pur. Enfin, dans certaines opérations, on sépare quelques petites lamelles de graphite au moyen de bromoforme. Le graphite vient nager à la surface de ce liquide et peut être enlevé avec facilité.

On peut encore préparer ce siliciure par la réduction d'un mélange de silicium et d'acide vanadique par du magnésium en poudre.

Pour faire cette expérience, on mélange 10^g d'anhydride vanadique, 10^g de silicium et $5^g,5$ de magnésium exempt d'huile et de fer, en poudre fine. Ce mélange est allumé par le procédé de Goldschmidt, en l'additionnant d'une petite quantité de magnésium et de peroxyde de baryum. Lorsque la réaction est bien conduite on trouve, au fond du creuset, une masse de siliciure parfaitement fondue, que l'on traite par l'acide azotique à 10 pour 100 d'abord à froid, puis à l'ébullition. Le produit cristallisé, séparé par lévigation, est chauffé ensuite au bain-marie avec une solution de potasse à 10 pour 100. Enfin, le résidu

est lavé et séché, puis traité au bain de sable par de l'acide sulfurique concentré, pour attaquer quelques fragments de magnésie fondue. Ces traitements doivent être répétés jusqu'à ce que les réactifs ne produisent plus aucune décomposition.

Propriétés. — Ce siliciure se présente sous forme de prismes brillants à aspect métallique. Il a une densité de 4,42, raye le verre, est fusible et volatil au four électrique.

Ce siliciure, semblable en cela à de nombreux produits préparés au moyen du four électrique, possède une grande stabilité. Il est insoluble dans l'eau, la benzine, l'alcool, le chlorure de silicium. Nous ne lui avons trouvé, comme véritable dissolvant, que le silicium en fusion, au milieu duquel il cristallise par refroidissement, ou le siliciure de cuivre fondu.

Les solutions de potasse et d'ammoniaque, les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique sont sans action sur lui. Des mélanges soit d'acides nitrique et chlorhydrique, soit d'acides nitrique et sulfurique ne l'attaquent pas. Au contaire, l'acide fluorhydrique, même étendu et froid, l'attaque immédiatement.

A la température ordinaire, le siliciure de vanadium n'est pas attaqué par le fluor. Il faut même le porter au rouge pour que la décomposition se produise; il brûle alors avec incandescence, en fournissant un résidu brun verdâtre. Chauffé dans le chlore, la réaction se produit sans dégagement de lumière; elle fournit un liquide brun foncé qui se solidifie à — 38°, en une masse cristalline de couleur rouge. Ce liquide est immédiatement décomposé par l'eau, en donnant de la silice hydratée, une solution bleue d'oxyde de vanadium et de l'acide chlorhydrique. Ce sont les caractères d'un mélange de chlorure de silicium $SiCl^4$ et de chlorure de vanadium VCl^4.

Le brome attaque ce siliciure sans incandescence au rouge et fournit : un sublimé noir amorphe, du bromure VBr^3, un léger sublimé orangé décomposable par l'eau et donnant les caractères du bromure de silicium Si^2Br^6.

La vapeur d'iode fortement chauffée avec ce siliciure de vanadium ne produit qu'une attaque superficielle et sans incandescence.

De même l'oxygène, le soufre et l'hydrogène sulfuré ne produisent qu'une attaque très lente à la température de fusion du verre.

Le siliciure de vanadium chauffé dans un courant de gaz acide chlorhydrique est attaqué sans incandescence et produit un liquide incolore bouillant à $+32°$ qui est le silicichloroforme, un sublimé verdâtre qui fournit les réactions du chlorure VCl^2 et un résidu brun rouge très déliquescent, soluble dans l'eau et donnant les réactions du chlorure VCl^3.

Quand on traite ce siliciure par de la potasse en fusion, il y a tout d'abord un vif dégagement de gaz, et il se produit un mélange de silicate et de vanadate de potassium. Pour être complète, l'attaque doit être assez longue. Si l'opération ne dure que quelques minutes, il se produit tout d'abord un résidu riche en acide vanadique. La soude donne des réactions identiques. Le gaz ammoniac à 1000° ne produit qu'une attaque superficielle.

Les métaux en fusion se conduisent différemment au contact de ce siliciure, suivant qu'ils forment plus ou moins facilement des combinaisons soit avec le silicium, soit avec le vanadium. C'est ainsi que le cuivre fondu décompose complètement une petite quantité de ce siliciure en produisant du siliciure de cuivre et un alliage cuivre-vanadium. Au contraire, en présence de l'argent, il ne sera que partiellement décomposé, en fournissant du

silicium et du vanadium que l'on peut ensuite retirer du culot d'argent métallique. Avec l'étain, la réaction est identique.

Analyse. — L'analyse assez délicate de ce composé ne nous a pas permis de doser le silicium et le vanadium dans le même échantillon.

Pour doser le vanadium, on attaque un poids déterminé de siliciure par l'acide fluorhydrique pur à 5 pour 100. On filtre pour séparer le silicium insoluble, puis on évapore à sec après addition d'une petite quantité d'acide nitrique pur. L'acide vanadique ainsi obtenu est fondu, puis pesé.

Le dosage du silicium a été exécuté en attaquant un poids donné de siliciure par de la potasse en fusion. On reprend par l'eau, on additionne d'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec. Cette opération doit être reprise trois fois. Enfin, la silice est déterminée par la méthode ordinaire en évaporant à sec et en reprenant par l'acide sulfurique étendu.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour VSi^2.
Vanadium.......	47,98	48,25	48,30	47,80
Silcium combiné.	51,75	51,60	52,02	52,20
Silicium libre....	0,50	0,02	néant	—

SILICIURE DE VANADIUM V^2Si.

Si nous répétons la préparation précédente en maintenant dans le mélange un excès de vanadium, nous obtiendrons un nouveau composé ; seulement cette expérience est assez délicate à cause de la facile vaporisation, à cette haute température, soit de l'acide vanadique, soit de l'oxyde de vanadium V^2O^3.

Lorsque l'on chauffe au four électrique un excès de l'oxyde V^2O^3, en présence de silicium, on obtient un mélange de plusieurs siliciures renfermant les composés VSi^2 et V^2Si. Mais, comme le siliciure le plus riche en vanadium VSi^2 est moins fusible que l'autre, la chauffe doit être prolongée. Dès lors, l'excès d'oxyde de vanadium est volatilisé et l'on retombe dans les conditions de formation du siliciure VSi^2, stable en présence d'un excès de silicium.

Un certain nombre d'expériences ont été poursuivies également en réduisant par le magnésium un excès d'acide vanadique en présence de silicium. Ce mélange au contact d'une flamme devient explosif, mais ne fournit pas de siliciure de vanadium.

Préparation. — 1° Nous avons pu, cependant, obtenir ce siliciure en chauffant, dans un creuset, au four électrique un mélange de V^2O^3 120^g Si 14^g au moyen d'un courant de 1000 ampères sous 50 volts. La quantité d'oxyde de vanadium employé dans ce mélange est quatre fois supérieure à celle qui serait nécessaire pour donner ce siliciure d'après l'égalité suivante :

$$2\,V^2O^3 + 5\,Si = 2\,V^2Si + 3\,SiO^2.$$

Si l'on répète cette réaction avec l'acide vanadique, il faut employer un poids dix fois supérieur à celui qui est indiqué par l'égalité suivante :

$$2\,V^2O^5 + 7\,Si = 2\,V^2Si + 5\,SiO^2.$$

Pendant cette préparation, la plus grande partie du vanadium est volatilisée, et il ne reste, si la chauffe n'a pas été trop longue, qu'un petit lingot de siliciure V^2Si. A la partie supérieure de ce lingot on trouve toujours une petite quantité d'une matière noire, amorphe, non attaquable par les acides et les alcalis, et qui se sépare facilement du siliciure blanc à aspect métallique. On réduit ce

siliciure en petits fragments, puis on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré pendant deux heures. Après lévigation à l'eau, on le concasse sous forme d'une poudre grossière qui est maintenue dans une solution bouillante de potasse à 10 pour 100. Enfin, on traite par le bromoforme, pour séparer une petite quantité de graphite.

2° Nous avons encore obtenu ce siliciure par l'action du silicium sur le carbure de vanadium [1]. Ce dernier composé, étant stable et peu volatil à la température du four électrique, permet de maintenir à l'état liquide un excès de vanadium en présence du silicium liquide. A cet effet, nous avons chauffé un mélange d'oxyde de vanadium, de silicium et de carbone répondant à l'égalité suivante :

$$2V^2O^3 + 2Si + 3C = 2V^2Si + 3CO^2$$

en ayant soin toutefois d'augmenter de $\frac{1}{10}$ le poids de l'oxyde de vanadium. Ce mélange est chauffé dans un creuset de charbon pendant 4 minutes avec un courant de 500 ampères sous 50 volts. Le culot très bien fondu, retiré du creuset, renfermait un mélange de siliciure V^2Si et du carbure de vanadium VC.

Pour obtenir le siliciure pur, la masse concassée est chauffée plusieurs heures avec de l'acide azotique à 50 pour 100 qui détruit tout le carbure, puis avec une solution de potasse à 10 pour 100.

3° Enfin, nous avons utilisé le siliciure de cuivre maintenu à son point d'ébullition pour faire réagir un excès de vanadium sur le silicium.

Nous avons préparé tout d'abord le mélange suivant : oxyde de vanadium V^2O^3, 15 parties; silicium, 7; cuivre, 2. Nous avons chauffé ensuite ce mélange au four

---

(1) H. Moissan, *Etude de la fonte et du carbure de vanadium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 1297, et *Le four électrique*, p. 241.

électrique dans un creuset de charbon, pendant 4 minutes, avec un courant de 700 ampères sous 50 volts. Le bain liquide que l'on obtenait ainsi renfermait une solution de siliciure de vanadium V^2Si dans un mélange de siliciure de cuivre et d'un alliage cuivre-vanadium. Le culot métallique homogène bien fondu était concassé en poudre grossière, puis chauffé plusieurs heures au bain-marie avec de l'acide azotique à 50 pour 100. Le siliciure de cuivre et l'alliage cuivre-vanadium sont détruits. Le résidu est ensuite traité par une solution bouillante de potasse à 10 pour 100. Enfin, le graphite est séparé par le bromoforme. Dans cette préparation, le siliciure est toujours mélangé d'une certaine quantité de carborundum.

Propriétés. — Ce nouveau siliciure est cristallisé en prismes et possède une couleur blanche rappelant celle de l'argent. Les cristaux, très brillants, présentent un aspect métallique; ils sont cassants et rayent le verre avec facilité. Leur densité est de 5,48 à 17°. Ce siliciure est fusible dans le four électrique à une température plus élevée que le siliciure VSi^2.

Ce nouveau composé est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine.

Le fluor n'attaque pas ce siliciure à froid; mais, si l'on chauffe légèrement, il se produit une incandescence assez faible, avec formation d'un résidu brun verdâtre. Le chlore l'attaque facilement au rouge, sans incandescence, en produisant un liquide qui est un mélange de chlorure de vanadium VCl^4 et de chlorure de silicium $SiCl^4$. Le brome l'attaque facilement au rouge sans incandescence en donnant un sublimé noir amorphe de bromure de vanadium VBr^3 et un résidu qui se trouve surtout dans la nacelle et qui est formé de bromure de silicium Si^2Br^6. A la même température l'attaque de l'iode n'est que superficielle.

Vers 1000° la vapeur d'eau ne produit qu'une attaque superficielle; les cristaux prennent une couleur bleutée,

et, après cette expérience, lorsqu'on les traite par l'acide azotique, ils produisent un liquide bleu renfermant de l'oxyde V^2O^4.

De même la réaction n'est que superficielle à la température du rouge, en présence de la vapeur de soufre et de l'hydrogène sulfuré.

A la même température, le gaz ammoniac ne fournit aucune réaction avec ce siliciure.

Au contraire, le gaz acide chlorhydrique, vers 800°, l'attaque complètement, sans incandescence, en produisant une masse de petits cristaux brillants de couleur brun rouge. Ces cristaux sont de suite décomposés par l'eau, avec formation d'une solution brune qui, par addition d'acide azotique, devient bleu verdâtre. Ces cristaux sont de même décomposés par les acides azotique et chlorhydrique, avec dégagement gazeux et production d'une solution riche en vanadium. Il se forme, dans cette réaction de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de vanadium, un chlorure double de silicium et de vanadium.

Le siliciure de vanadium, chauffé au four électrique, en présence du carbone, est partiellement décomposé et donne naissance à un équilibre entre le carbure et le siliciure, ainsi que nous l'avons expliqué précédemment à propos de la préparation. Ce siliciure de formule V^2Si est stable en présence d'un excès de carbure fondu.

Chauffé au four électrique, au contact d'un excès de silicium liquide maintenu à son point d'ébullition, il fond, se dissout, puis se décompose, ne pouvant pas exister dans ces conditions; il se transforme complètement en siliciure VSi^2 qui a été recueilli et analysé. Cette réaction permet donc de passer de l'un à l'autre des deux siliciures de vanadium.

Le siliciure de vanadium V^2Si est décomposé au rouge par le sodium en fusion. De même, en présence d'un grand excès de cuivre fondu au four électrique, il fournit

du siliciure de cuivre et un alliage silicium-vanadium. Il est peu attaqué par l'argent à sa température d'ébullition, cependant, on reconnaît que ce métal, après solidification; abandonne une petite quantité de silicium amorphe. Il en est de même pour l'étain. Le siliciure de vanadium est insoluble dans l'aluminium maintenu à son point d'ébullition. Enfin, il est un peu soluble dans le siliciure de cuivre en fusion.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique sont sans action sur ce siliciure; il en est de même d'un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Au contraire, une solution même étendue d'acide fluorhydrique l'attaque à froid.

Les solutions alcalines de potasse, de soude et d'ammoniaque n'ont aucune action sur ce siliciure, mais la potasse en fusion l'attaque avec facilité. Un mélange d'azotate de potassium et de carbonate de sodium le transforme, au rouge sombre, en vanadate et en silicate.

Analyse. — Les dosages du vanadium et du silicium dans ce nouveau composé ont été faits par des méthodes décrites à propos du siliciure VSi^2. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie pour V^2Si.
Vanadium......	78,52	79,12	77,60	78,46
Silicium........	20,90	21,51	21,83	21,54

Le premier échantillon renfermait 1,90 de carborundum, le second 4,22 et le troisième 2,80.

Conclusions. — En faisant réagir l'acide vanadique V^2O^5 ou l'oxyde de vanadium V^2O^3 sur un excès de silicium fondu au four électrique, nous avons préparé un siliciure cristallisé de formule VSi^2.

Ce siliciure, de couleur grise, cristallisé en prismes bril-

lants, a une densité de 4,42. Il est fusible et volatil au four électrique.

Mais l'équilibre qui se produit à haute température entre l'acide vanadique et le silicium est variable suivant que l'un des deux corps se trouve en excès dans le mélange fondu.

En répétant cette expérience en présence d'un excès d'acide vanadique, d'oxyde ou de carbure de vanadium, il se produit le siliciure cristallisé V^2Si. La composition de ce dernier, sa densité 5,48, sa couleur blanche, son attaque plus facile par le fluor, le chlore et surtout le brome, l'action de l'acide chlorhydrique, enfin sa facile décomposition par le silicium en fusion suffisent pour le différencier nettement du siliciure VSi^2.

Enfin, cette étude nous démontre que le vanadium fournit, avec le silicium, au moins deux composés VSi^2 et V^2Si. Nous ajouterons que, dans nos traitements par les acides et les alcalis, nous avons remarqué l'existence d'un troisième siliciure que nous n'avons pu isoler, siliciure plus facilement attaquable et qui serait peut-être le composé VSi. Dans tous les cas, nous voyons déjà que le carbone à la température du four électrique ne donne, avec le vanadium, qu'un seul carbure de formule VC, tandis que le silicium, dans les mêmes conditions, fournit plusieurs composés.

Ces expériences établissent de plus que les lois qui président aux équilibres dans les solutions, à la température ordinaire, s'appliquent aussi aux réactions du four électrique qui se produisent entre le silicium, le siliciure de cuivre et le carbure de vanadium à leur température d'ébullition.

RECHERCHES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

ÉTUDES SUR LES PILES FONDÉES SUR DES RÉACTIONS COMPLEXES.

Je désigne sous ce nom les piles dans lesquelles on fait concourir à la fois les réactions simples de neutralisation et analogues, avec les réactions oxydantes et réductrices, prises séparément ou simultanément. Dans ces derniers cas, l'énergie de chaque élément de pile peut être envisagée comme la résultante de plusieurs actions simultanées, savoir :

1° La réaction simple de neutralisation;

2° La réaction qui résulterait de l'opposition entre les corps oxydants et les corps réducteurs, envisagés séparément;

3° et 4° les réactions qui résulteraient de l'attaque de chacun des corps intervenant dans la réaction simple, d'un côté par le corps réducteur, et d'un autre côté par le corps oxydant.

Chacune de ces réactions, envisagée séparément, serait susceptible de former un élément de pile, ainsi qu'il a été établi dans les Mémoires précédents. Mais leur superposition ne donne pas lieu à la simple addition des énergies électriques, attribuables à la somme des réactions isolées; attendu que leur résultante implique une certaine coordination, un certain enchaînement, qui se traduit par la variation du débit électrique. Les conditions susceptibles de rendre ce débit efficace, c'est-à-dire susceptible de

action normale, le réducteur au pôle acide et l'oxydant au pôle alcalin (*voir* le quatrième Mémoire, relatif à la polarisation, p. 214 à 218) :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ d'abord extérieur seul.	$0^{volt},30$ ($7^{Cal},1$)
	ensuite	
	H^2O^2 intérieure	$0^{volt},42$ ($9^{Cal},9$)
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule........	$0^{volt},63$ ($14^{Cal},9$)
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur............	$0^{volt},43$ ($10^{Cal},1$)

La grandeur des forces électromotrices est ici très influencée par la polarisation. Celle-ci agit, dans tous les cas, pour abaisser rapidement le voltage initial. En effet, dans les essais d'électrolyse : 12 éléments réunis du système fourni par $SO^4H^2 + NaOH$ seuls n'ont plus fourni, après quelques minutes, que E totale $= 5^{volts}$, au lieu de 7^{volts}, calculés d'après la mesure initiale. Ces 12 éléments ne produisaient, comme il a été dit plus haut (p. 230), que difficilement des traces d'électrolyse extérieure sur un voltamètre renfermant du pyrogallol, en opérant sous pression réduite.

Au contraire, après addition de pyrogallol dans la pile au pôle intérieur seul [système partiel (1)], 12 éléments ont donné un voltage total de $E = 8^{volts},8$ (au lieu de $9^{volts},6$ calculés).

Ils décomposaient alors l'acide sulfurique étendu dans le voltamètre, sous une pression de $0^{mm},76$, et cela très vivement. Mais cette action a baissé au bout de quelques minutes et s'est même arrêtée assez rapidement, par l'effet de la polarisation. Le pyrogallol et l'eau oxygénée étant ajoutés simultanément [système complet (1)], l'électrolyse extérieure est nette.

2. *Acide chlorhydrique et soude :*

NaOH	+	HCl
vase intérieur alcalin, pôle —		vase extérieur acide, pôle +

Sans aucune addition, pour mémoire :

1 élément : E = $0^{volt},45$ (équivalant à $10^{Cal},6$).

On ajoute

(1)	$C^6H^6O^3$ vase intérieur seul...	$0^{volt},75$ ($17^{Cal},7$)
	puis	
	H^2O^2 extérieure............	$0^{volt},88$ ($19^{Cal},1$)
(2)	H^2O^2 vase extérieur seul....	$0^{volt},50$ ($11^{Cal},8$)
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur............	$0^{volt},88$ ($19^{Cal},1$)

Ici chaque nouveau composant est ajouté à son pôle normal, le réducteur au pôle alcalin, l'oxydant au pôle acide. La force électromotrice est accrue successivement par chaque addition, jusqu'à une limite identique, quel que soit l'ordre relatif des additions. Cependant l'influence initiale du réducteur est bien plus marquée.

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ vase extérieur seul...	$0^{volt},31$ ($7^{Cal},3$)
	puis	
	H^2O^2 intérieure..............	$0^{volt},40$ ($9^{Cal},4$)
(2 *bis*)	H^2O^2 vase intérieur seul......	$0^{volt},42$ ($9^{Cal},8$)
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur...........	$0^{volt},40$ ($9^{Cal},4$)

La force électromotrice est moindre, comme plus haut avec l'acide sulfurique, lors de la première addition du corps réducteur au pôle acide +; l'addition ultérieure du corps oxydant à l'autre pôle ayant peu d'influence. Après les deux additions successives, la force électromotrice (toujours identique finalement) demeure voisine de celle développée par la réaction simple de l'acide sur la base.

Dans tous les cas, les valeurs observées avec HCl diffèrent peu de celles obtenues avec SO^4H^2.

On a jugé superflu de faire des expériences d'électrolyse

extérieure; les effets étant prévus d'après la concordance de ceux observés avec les acides sulfurique, oxalique, lactique, azotique, etc.

3. *Acide oxalique et soude :*

NaOH	+	$C^2H^2O^4$
vase intérieur alcalin, pôle —		vase extérieur acide, pôle +

Sans aucune addition, pour mémoire :

1 élément : $0^{volt},46$ (équivalant à $10^{Cal},6$).

On ajoute

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.	$0^{volt},88$ ($20^{Cal},8$)
	puis	
	H^2O^2 extérieure.......	$0^{volt},82$ ($19^{Cal},4$)
(2)	H^2O^2 extérieure seule..	$0^{volt},45$ ($10^{Cal},6$)
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur......	$0^{volt},82$ ($19^{Cal},4$)

On voit que l'eau oxygénée a peu d'influence; tandis que l'agent réducteur est très efficace.

En sens contrarié, polarisation :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{volt},30$
	puis	
	H^2O^2 intérieure................	$0^{volt},37$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},58$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur	$0^{volt},37$

Les valeurs sont du même ordre de grandeur qu'avec SO^4H^2 et HCl.

Essais électrolytiques :

(*a*). Rappelons d'abord les essais faits avec la réaction simple (p. 234) sans addition, lequel est susceptible de donner lieu à une électrolyse manifeste avec le voltamètre à acide pyrogallol.

(*b*). *Eau oxygénée ajoutée seule.* — 12 éléments de ce système avec H^2O^2 seule [système partiel (2)] dans le vase extérieur (E total = 5^{volts}), ont donné un résultat nul, même sous pression réduite, avec le voltamètre à eau acidulée seule.

(*c*). *Pyrogallol ajouté seul.* — Au contraire, 6 éléments du système avec pyrogallol intérieur seul [système partiel (1)] ont donné E totale = 5^{volts}, c'est-à-dire un voltage sensiblement le même que précédemment. Cependant, l'eau simplement acidulée du voltamètre a été décomposée par cette pile, avec dégagement gazeux lent, sous la pression de $0^m,76$; plus rapidement sous pression réduite.

4 éléments de ce même système (E totale = $3^{volts},5$) n'ont pas électrolysé l'eau du voltamètre à eau acidulée. Mais en ajoutant du pyrogallol dans ce voltamètre, il y a eu un dégagement d'hydrogène : faible sous une pression de $0^m,76$; plus sensible sous pression réduite.

(*d*). *Pyrogallol et eau oxygénée.* — On a opéré sur 4 éléments du système complet (1), réalisé avec $C^6H^6O^3$ intérieur et H^2O^2 extérieure; E étant tombée à 3^{volts}, au lieu de 4^{volts} calculés au début. Or l'eau simplement acidulée dans le voltamètre dégage des gaz aux deux pôles, sous pression réduite; et même, quoique plus faiblement, sous la pression $0^m,76$.

3 éléments de ce même système complet (1), toujours avec $C^6H^6O^3$ et H^2O^2, chacun à son pôle normal, ont été mis en jeu. L'eau acidulée simplement dans le voltamètre ne produit plus rien. Mais si l'on ajoute du pyrogallol dans le voltamètre, il se dégage encore de l'hydrogène, sous la pression normale.

Celui-ci apparaît même avec 2 éléments, cette fois sous pression réduite vers $0^m,005$.

Enfin, avec 1 élément, rien n'est plus sensible. C'est d'ailleurs sensiblement la limite d'action chimique qui répond à la force électromotrice correspondant à cette réaction ($0^{volt},8$).

(*e*). *Glucose dans la pile.* — Les mêmes expériences ont été répétées en remplaçant le pyrogallol par le *glucose*.

Le glucose seul, placé dans le vase intérieur, n'a pas fourni d'électrolyse dans le voltamètre avec 12 éléments.

Mais en plaçant du glucose dans le vase intérieur et de l'eau oxygénée dans le vase extérieur, 12 éléments de ce système (E totale $= 4^{\text{volts}}$) ont décomposé facilement l'acide sulfurique du voltamètre, sous une pression de $0^{\text{m}},02$.

Ils ont aussi décomposé le sulfate de soude en acide et base.

4. *Acide acétique et soude.*

$NaOH + C^2H^4O^2$. Même disposition des pôles.

Sans aucune addition, pour mémoire : 1 élément, $E = 0^{\text{volt}},48$; équivalente à $10^{\text{Cal}},8$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{\text{volt}},85$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{\text{volt}},81$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{\text{volt}},45$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{\text{volt}},82$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{\text{volt}},30$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{\text{volt}},36$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{\text{volt}},58$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur	$0^{\text{volt}},37$

Valeurs analogues à celles obtenues avec les acides précédents.

On a cru superflu de faire des essais d'électrolyse exté-

rieure avec les piles (1) à pyrogallol; ils auraient réussi comme ceux des systèmes précédents et suivants.

5. *Acide lactique et soude.*

$NaOH + C^3H^6O^3$. Même disposition des pôles.

Sans aucune addition, pour mémoire : 1 élément, $E = 0^{volt},49$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{volt},87$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},87$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},47$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},85$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{volt},30$
	puis	
	H^2O^2 intérieure................	$0^{volt},40$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},57$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	$0^{volt},40$

Valeurs analogues à celles des acides précédents.

Essais électrolytiques.

(*a*) Rappelons d'abord les essais faits avec le système simple, acide + soude (p. 233). On a vu qu'il est susceptible de donner lieu à une électrolyse manifeste dans le voltamètre à pyrogallol sous pression réduite (p. 233-234).

(*b*) *Pyrogallol* intérieur, seul ajouté dans la pile, système (1) partiel. 6 éléments de ce système ont fourni E totale $= 5^{volts},2$. L'électrolyse de l'eau simplement acidulée du voltamètre n'est pas sensible sous la pression $0^m,76$; mais elle est nette sous une pression réduite à $0^m,03$.

Avec 4 éléments de ce même système (E totale = $3^{volts},5$), on a observé quelques bulles rares, dégagées dans l'eau simplement acidulée du voltamètre, sous la pression $0^{m},03$.

SO^4Na^2 a été décomposé aussi en acide et base.

(*c*) *Pyrogallol intérieur* + H^2O^2 *extérieure,* système (1) complet : 4 éléments de ce système ($3^{volts},5$). Électrolyse nette de l'eau simplement acidulée, dans le voltamètre, sous pression réduite. Gaz sensibles, même sous la pression $0^{m},76$.

Ainsi l'addition d'eau oxygénée active, comme toujours, le phénomène.

(*d*) *Formol* intérieur seul : 1 élément, E = $0^{volt},85$.

4 éléments de ce système (E totale = $3^{volts},4$). Électrolyse de l'eau simplement acidulée, dans le voltamètre : quelques bulles, sous la pression $0^{m},76$; dégagement net sous $0^{m},03$.

SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

(*e*) *Formol intérieur* + H^2O^2 *extérieure :* 1 élément E = $0^{volt},94$.

4 éléments de ce système (E totale = $3^{volts},8$). Électrolyse nette de l'eau simplement acidulée dans le voltamètre, sous la pression $0^{m},03$.

(*f*) *Glucose intérieur* seul : 10 éléments, rien.

(*g*) *Glucose extérieure* + H^2O^2 *intérieure :* 10 éléments. Électrolyse dans le voltamètre à eau simplement acidulée; elle est faible, même sous pression réduite.

Avec 6 éléments du même système, rien de sensible.

Tous ces résultats conduisent aux mêmes conclusions générales. Les résultats numériques mêmes diffèrent peu d'un acide à l'autre; ce qui montre la presque identité des réactions qui déterminent, dans les cas de ce genre, les forces électromotrices.

6. *Acide azotique et soude.*

NaOH + AzO^3H. Mêmes dispositions des pôles.

Sans aucune addition, pour mémoire : 1 élément E = $0^{volt},56$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{volt},75$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},84$
(2)	H^2O^2 extérieure seule.........	$0^{volt},52$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},84$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{volt},33$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{volt},37$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule.........	$0^{volt},45$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	$0^{volt},37$

Résultats analogues aux autres acides : ce qui montre que l'action oxydante de l'acide azotique intervient peu, dans ces conditions de température et de dilution.

Voici maintenant les essais électrolytiques :

(*a*) *Pyrogallol seul* dans le vase intérieur : système partiel (1).

4 éléments de ce système (E totale = 3^{volts}). L'acide sulfurique étendu dans le voltamètre, sous pression réduite, est nettement électrolysé.

3 éléments du même système (E totale = $2^{volts},2$). Pas de gaz visible avec l'acide sulfurique étendu dans le voltamètre sous la pression $0^m,76$. Mais la décomposition de SO^4Na^2 pur est encore nette en acide et base.

(*b*) *Formol dans le vase intérieur seul :* système partiel (1).

6 éléments de ce système (E totale = $4^{volts},2$). L'acide sulfurique étendu du voltamètre, sous une pression de $0^m,03$, donne lieu à un dégagement actif de gaz.

4 éléments du même système ($2^{volts},8$). Dégagement gazeux encore net, même sous la pression $0^m,76$. SO^4Na^2 pur décomposé en acide et base.

Avec 4 éléments de ce même système (E totale = 3^{volts},5), on a observé quelques bulles rares, dégagées dans l'eau simplement acidulée du voltamètre, sous la pression 0^{m},03.

SO^4Na^2 a été décomposé aussi en acide et base.

(*c*) *Pyrogallol intérieur* + H^2O^2 *extérieure*, système (1) complet : 4 éléments de ce système (3^{volts},5). Électrolyse nette de l'eau simplement acidulée, dans le voltamètre, sous pression réduite. Gaz sensibles, même sous la pression 0^{m},76.

Ainsi l'addition d'eau oxygénée active, comme toujours, le phénomène.

(*d*) *Formol* intérieur seul : 1 élément, E = 0^{volt},85.

4 éléments de ce système (E totale = 3^{volts},4). Électrolyse de l'eau simplement acidulée, dans le voltamètre : quelques bulles, sous la pression 0^{m},76 ; dégagement net sous 0^{m},03.

SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

(*e*) *Formol intérieur* + H^2O^2 *extérieure :* 1 élément E = 0^{volt},94.

4 éléments de ce système (E totale = 3^{volts},8). Électrolyse nette de l'eau simplement acidulée dans le voltamètre, sous la pression 0^{m},03.

(*f*) *Glucose intérieur* seul : 10 éléments, rien.

(*g*) *Glucose extérieure* + H^2O^2 *intérieure:* 10 éléments. Électrolyse dans le voltamètre à eau simplement acidulée; elle est faible, même sous pression réduite.

Avec 6 éléments du même système, rien de sensible.

Tous ces résultats conduisent aux mêmes conclusions générales. Les résultats numériques mêmes diffèrent peu d'un acide à l'autre; ce qui montre la presque identité des réactions qui déterminent, dans les cas de ce genre, les forces électromotrices.

6. *Acide azotique et soude.*

NaOH + AzO^3H. Mêmes dispositions des pôles.

Sans aucune addition, pour mémoire : 1 élément E = 0^{volt},56.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{\text{volt}},75$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{\text{volt}},84$
(2)	H^2O^2 extérieure seule.........	$0^{\text{volt}},52$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{\text{volt}},84$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{\text{volt}},33$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{\text{volt}},37$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule.........	$0^{\text{volt}},45$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	$0^{\text{volt}},37$

Résultats analogues aux autres acides : ce qui montre que l'action oxydante de l'acide azotique intervient peu, dans ces conditions de température et de dilution.

Voici maintenant les essais électrolytiques :

(*a*) ***Pyrogallol seul*** dans le vase intérieur : système partiel (1).

4 éléments de ce système (E totale = 3^{volts}). L'acide sulfurique étendu dans le voltamètre, sous pression réduite, est nettement électrolysé.

3 éléments du même système (E totale = $2^{\text{volts}},2$). Pas de gaz visible avec l'acide sulfurique étendu dans le voltamètre sous la pression $0^{\text{m}},76$. Mais la décomposition de SO^4Na^2 pur est encore nette en acide et base.

(*b*) ***Formol dans le vase intérieur seul :*** système partiel (1).

6 éléments de ce système (E totale = $4^{\text{volts}},2$). L'acide sulfurique étendu du voltamètre, sous une pression de $0^{\text{m}},03$, donne lieu à un dégagement actif de gaz.

4 éléments du même système ($2^{\text{volts}},8$). Dégagement gazeux encore net, même sous la pression $0^{\text{m}},76$. SO^4Na^2 pur décomposé en acide et base.

(*c*) *Formol dans le vase extérieur seul* : système partiel (1). 1 élément, E = $0^{volt},35$.

10 éléments, rien dans le voltamètre.

Mais, avec 14 éléments (E totale = 5^{volts}), l'acide sulfurique étendu du voltamètre, sous pression réduite à $0^{m},005$, commence à donner quelques bulles.

Ainsi le formol, par exception, paraît fournir des résultats efficaces, lorsqu'il est placé, seul et séparément, à l'un quelconque des deux pôles. Il en est sans doute ainsi parce que ce composé est attaqué tant par la base alcaline que par l'acide azotique, quoique en formant des produits bien différents.

(*d*) *Glucose* seul dans le vase *intérieur*.

12 éléments de ce système (E totale = $5^{volts},3$). Indices observés de réaction avec SO^4Na^2 pur qui a été séparé en acide et base.

7. *Acide formique et soude.*

$NaOH + CH^2O^2$. Mêmes dispositions des pôles.

Il y a polarisation avec ce système seul (p. 213-214, 237).

Mais il en est autrement lorsqu'on ajoute du pyrogallol ou de l'eau oxygénée, chacun à son pôle respectif. La force électromotrice attribuable au pyrogallol seul est d'ailleurs inférieure à celle que l'on observe en présence de l'acide acétique au lieu d'acide formique. Au contraire, l'addition simultanée des deux corps oxydant et réducteur (chacun à son pôle normal) a donné les mêmes valeurs qu'avec l'acide acétique.

Voici les chiffres.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul. $0^{volt},35$ à	$0^{volt},53$
	puis	
	H^2O^2 extérieure..............	$0^{volt},85$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},45$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},83$

En sens contrarié :

(1 *bis*) { $C^6H^6O^3$ extérieur seul......... $0^{volt},33$
puis
H^2O^2 intérieure............... $0^{volt},39$ }

(2 *bis*) { H^2O^2 intérieure seule.......... $0^{volt},16$
puis
$C^6H^6O^3$ extérieur............. $0^{volt},23$ }

On voit que les effets directs, chaque corps étant à son pôle normal, sont conformes à ceux des autres acides organiques.

En sens contrarié : l'eau oxygénée, employée tout d'abord, donne des anomalies.

On remarquera que la polarisation, si sensible dans le cas de l'acide opposé à la base seule, cesse d'être manifeste lors des actions directes de réduction; mais il en subsiste quelque chose dans les actions contrariées.

Essais électrolytiques.

(*a*) *Pyrogallol intérieur seul :* système partiel (1).

6 éléments de ce système (E totale = $3^{volts},2$). Décomposition faible, dans le voltamètre, de l'eau simplement acidulée.

4 éléments de ce système (E totale = $2^{volts},1$). La décomposition de l'acide étendu seul dans le voltamètre n'est pas visible.

Mais, si l'on ajoute du pyrogallol dans le voltamètre, l'hydrogène apparaît.

La décomposition de SO^4Na^2 en acide et base est manifeste, après quelque temps.

(*b*) *Pyrogallol intérieur* + H^2O^2 *extérieure* : système complet (1).

3 éléments de ce système (E totale = 2^{volts}). La décomposition de l'eau simplement acidulée dans le voltamètre est nette sous la pression $0^m,03$.

De même, avec addition de pyrogallol dans le voltamètre, l'hydrogène apparaît.

(*c*) ***Formol intérieur seul,*** système partiel (1) : 1 élément, E = $0^{volt},89$.

3 éléments de ce système décomposent SO^4H^2 étendu dans le voltamètre, sous la pression $0^m,76$. Ils décomposent SO^4Na^2 pur en acide et base.

2 éléments du même système ne décomposent pas SO^4H^2 étendu seul, dans le voltamètre. Mais avec addition de pyrogallol H se dégage sous pression réduite à $0^m,005$. SO^4Na^2 pur est décomposé en acide et base.

(*d*) *Glucose intérieur et* H^2O^2 *extérieure :* système complet (1).

12 éléments de ce système (E totale = 4^{volts}) décomposent faiblement l'eau du voltamètre acidulée (pression $0^m,05$).

Ils la décomposent plus nettement et en formant H seul, par l'addition du pyrogallol dans le voltamètre; pression réduite vers $0^m,005$.

6 éléments du même système. La décomposition de l'eau acidulée dans le voltamètre est douteuse. Celle de SO^4Na^2 en acide et base est manifeste.

Terminons par les expériences faites en employant l'ammoniaque comme alcali.

8. *Ammoniaque et acide chlorhydrique.*

AzH³	+	HCl
vase intérieur alcalin, pôle — ;		vase extérieur acide, pôle +.

Sans aucune addition, pour mémoire : 1 élément, E = $0^{volt},38$.

On ajoute :

(1)	Pyrogallol intérieur seul.......	$0^{volt},69$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},78$
(2)	H^2O^2 extérieure seule.........	$0^{volt},46$
	puis	
	Pyrogallol intérieur............	$0^{volt},76$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	Pyrogallol extérieur seul.......	$0^{volt},27$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{volt},31$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},46$
	puis	
	Pyrogallol extérieur...........	$0^{volt},31$

Essais d'électrolyse :

(*a*) *Pyrogallol,* au pôle alcalin intérieur seul : système partiel (1).

Avec 8 éléments de ce système (E totale $= 5^{volts},5$), électrolyse de SO^4H^2 étendu dans le voltamètre, sous une pression de $0^m,03$, gaz nets. Sous la pression $0^m,76$, elle est invisible.

6 éléments du même système (E totale $= 4^{volts},1$). Indices de décomposition de l'acide simplement étendu dans le voltamètre sous pression réduite. SO^4Na^2 pur décomposé en acide et base.

(*b*) *Pyrogallol intérieur et* H^2O^2 *extérieure :* système complet (1).

4 éléments de ce système (E totale $= 3^{volts}$). Avec SO^4H^2 simplement étendu dans le voltamètre, pression $0^m,03$: gaz aux deux pôles. SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

(*c*) *Formol* intérieur seul, système partiel (1) ; 1 élément : $0^{volt},16$.

12 éléments de ce système, pas d'électrolyse appréciable. Rien, même en ajoutant du pyrogallol dans le voltamètre.

(*d*) *Formol intérieur* $+ H^2O^2$ *extérieure :* système complet (1). 1 élément, $0^{volt},31$.

10 éléments (E totale $= 3^{volts},1$), rien.

16 éléments (E totale $= 5^{volts}$ environ) : dégagement de gaz faible dans le voltamètre à acide étendu. Indices de décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

On observe avec l'ammoniaque une différence considérable entre les deux réducteurs, pyrogallol et formol, contrairement à ce qui arrive avec la soude : ce qui résulte sans doute de la différence des réactions chimiques.

Avant de conclure, il est nécessaire d'examiner des systèmes de pile complexe à deux liquides autres que ceux qui résultent de la neutralisation d'un acide par une base.

II. — Acide libre opposé a son sel de sodium.

1. *Sulfate.*

L'acide constitue toujours le pôle positif, d'ordinaire dans le vase extérieur, et le sel le pôle négatif, d'ordinaire dans le vase poreux intérieur.

SO^4Na^2 intérieur et SO^4H^2 extérieur :

Sans aucune addition, pour mémoire : 1 élément, $E = 0^{volt},24$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur d'abord seul.	$0^{volt},29$
	puis	
	H^2O^2 extérieure..............	$0^{volt},36$
(2)	H^2O^2 extérieure d'abord seule..	$0^{volt},19$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur............	$0^{volt},32$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.	$0^{volt},15$	Pôle acide négatif dans l'état final.
	puis		
	H^2O^2 intérieure.......	$0^{volt},06$	
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule.	$0^{volt},06$	
	puis		
	$C^6H^6O^3$ extérieur....	$0^{volt},11$	

Les composés étant chacun à son pôle normal, on voit

que le voltage va croissant, par les additions successives d'eau oxygénée et de pyrogallol.

En sens contrarié, il y a inversion de pôles et voltage réduit par la polarisation.

Voici d'autres mesures de force électromotrice :

$C^6H^6O^3$ aux deux pôles........	$0^{volt},23$
H^2O^2 aux deux pôles..........	$0^{volt},11$

Essais électrolytiques.

(*a*) *Pyrogallol intérieur seul.* Système partiel (1) : 12 éléments (E totale = $3^{volts},4$); pas d'électrolyse extérieure visible dans le voltamètre.

(*b*) *Pyrogallol intérieur* + H^2O^2 *extérieur :* 12 éléments (E totale = $4^{volts},3$). Electrolyse visible dans le voltamètre à acide sulfurique étendu; rendue plus rapide par l'addition de pyrogallol dans le voltamètre.

SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

6 éléments (E totale = $2^{volts},1$). L'acide sulfurique étendu seul ne donne pas de signe d'électrolyse dans le voltamètre. Mais il fournit de l'hydrogène par addition de pyrogallol dans le voltamètre. — Décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

Ici l'électrolyse est activée par le concours des deux agents.

On remarquera que le voltage résultant de l'action de l'acide sur le sel (1 élément, E = $0^{volt},24$) n'est accru que de moitié ($0^{volt},36$) par l'intervention des agents oxydants et réducteurs; il demeure bien plus faible que celui qui résulterait de la seule action de l'acide sur la base.

2. *Oxalate.*

$C^2Na^2O^4$ (vase intérieur, sel) + $C^2H^2O^2$ (vase extérieur, acide).

Sans aucune addition (mémoire) : 1 élément,

$$E = 0^{volt},30.$$

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur d'abord seul.	$0^{volt},46$
	puis	
	H^2O^2 extérieure..............	$0^{volt},45$
(2)	H^2O^2 extérieure seule.........	$0^{volt},36$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur.............	$0^{volt},46$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur d'abord seul.	$0^{volt},27$
	puis	
	H^2O^2 intérieure..............	$0^{volt},12$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule	$0^{volt},23$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	$0^{volt},06$

Polarisation irrégulière. Mêmes remarques que pour l'acide sulfurique opposé à son sel de soude.

Autres mesures :

$C^6H^6O^3$ aux deux pôles.........	$0^{volt},38$
H^2O^2 aux deux pôles...........	$0^{volt},24$

Essais électrolytiques.

(*a*) H^2O^2 *seule extérieure*. Système partiel (2), 12 éléments (E totale = $4^{volts},3$) : rien.

(*b*) $C^6H^6O^3$ *seul intérieur*. Système partiel (1), 12 éléments (E totale = $5^{volts},5$). Décomposition immédiate de l'eau simplement acidulée dans le voltamètre.

6 éléments (E totale = $2^{volts},7$). Décomposition plus lente de l'eau acidulée dans le voltamètre. Décomposition de SO^4Na^2 en acide et base.

4 éléments (E totale = $1^{volt},8$). Rien de visible.

3. *Lactate*.

$C^3H^5NaO^3$ (vase intérieur, sel) + $C^3H^6O^3$ (vase extérieur, acide).

Sans addition (mémoire) : 1 élément, E = 0^{volt},13.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.........	0^{volt},46
	puis	
	H^2O^2 extérieure..............	0^{volt},45
(2)	H^2O^2 extérieure seule.........	0^{volt},22
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	0^{volt},42

Après une heure et demie (circuit ouvert) le voltage de l'élément additionné de pyrogallol et d'eau oxygénée a baissé de 0,45 à 0,35.

En sens contrarié :

$C^6H^6O^3$ ext.:	0^{volt},07;	puis H^2O^2 int...	0^{volt},02 polaris., invers.;
H^2O^2 int.:	0,14;	puis $C^6H^6O^3$ ext.	0,01 inversion;
H^2O^2	aux deux pôles	....	0,20
$C^6H^6O^3$	d°	....	0,29

Électrolyse.

(*a*) *Pyrogallol intérieur seul.* Système partiel (1). 12 éléments (E totale = 5^{volts},4). Rien.

(*b*) *Pyrogallol intérieur* $+H^2O^2$ *extérieure.* Système complet (1), 12 éléments (E totale = 5^{volts},4).

Eau simplement acidulée dans le voltamètre, pression 0^m,76 : rien. Mais sous une pression de 0^m,02, gaz visibles. SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

(*c*) *Formol* $+H^2O^2$. Système complet (1) : 12 éléments : rien.

4. *Acétate.*

$C^2H^3NaO^2$ (vase intérieur, sel) + $C^2H^4O^2$ (vase extérieur, acide).

Sans addition (mémoire) : 1 élément, E = 0^{volt},12.

On ajoute :

$C^6H^6O^3$ intérieur seul et H^2O^2 extérieure.........	$0^{volt},44$
$C^6H^6O^3$ extérieur seul... puis H^2O^2 intérieure.........	$0^{volt},01$ (polarisation)

5. *Chlorure.*

NaCl (vase intérieur, sel) + HCl (vase extérieur, acide).
Sans addition (mémoire) : 1 élément, $E = 0^{volt},13$.
On ajoute :

	volt		volt
$C^6H^6O^3$ int. :	0,34;	puis H^2O^2 ext., 1 él.	0,42
H^2O^2 ext. :	0,30;	puis C^6H^6O int.....	0,43
$C^6H^6O^3$ ext. :	0,03;	puis H^2O^2 int......	0,11 (polarisation)
H^2O^2 int. :	0,07;	puis $C^6H^6O^3$ ext...	0,14
$C^6H^6O^3$ aux deux pôles...............			0,235
H^2O^2 d°			0,11

6. *Azotate.*

AzO^3Na (vase intérieur, sel) + AzO^3H (vase extérieur, acide).
Sans addition (mémoire) : 1 élément, $E = 0^{volt},16$.

	volt		volt
$C^6H^6O^3$ intérieur :	0,32;	puis H^2O^2 extérieur.....	0,38
H^2O^2 extérieur :	0,14;	puis $C^6H^6O^3$ intérieur....	0,37
$C^6H^6O^3$ extérieur :	0,02;	puis H^2O^2 intérieur.......	0,20
H^2O^2 intérieur :	0,07;	puis $C^6H^6O^3$ extérieur....	0,22

7. *Formiate.*

$CHNaO^2$ (vase intérieur, sel) + CH^2O^2 (vase extérieur, acide).
Polarisation.

On ajoute :

			volt
(1)	$C^6H^6O^3$ int., polarisation (l'acide au pôle —), 1 élément........		0,06
	on ajoute H^2O^2 ext. (l'acide redevient pôle +).	»	0,26
(2)	H^2O^2 ext. : $0^{volt},35$; on ajoute $C^6H^6O^3$ int....	»	0,26

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ ext. : $0^{volt},13$; puis H^2O^2 int. : $0^{volt},20$ (inversion) ;	
	H^2O^2 int. : $0^{volt},22$; puis $C^6H^6O^3$ ext. : $0^{volt},20$;	
(2 *bis*)	$C^6H^6O^3$ aux deux pôles..............................	$0^{volt},02$
	H^2O^2 aux deux pôles	$0^{volt},29$

Essais électrolytiques :

(*a*) H^2O^2 *extérieure seule*. Système partiel (2) : 12 éléments (E totale = $3^{volts},4$). Pas d'électrolyse visible dans le voltamètre simplement acidulé, même sous pression réduite, $0^m,02$; ni avec pyrogallol ajouté dans le voltamètre.

(*b*) *Pyrogallol* $C^6H^6O^3$ *intérieur* + H^2O^2 *extérieure*. Système complet (1) : 12 éléments ($3^{volts},7$).

L'eau acidulée dans le voltamètre ne fournit pas de gaz sous la pression $0^m,760$. Mais il s'en dégage aux deux électrodes du voltamètre, sous la pression $0^m,05$.

8 éléments. De même, péniblement. En outre, SO^4Na^2 décomposé en acide et base.

(*c*) *Glucose intérieur* + H^2O^2 *extérieure* (1 élément = $0^{volt},23$). Système complet (1) : 12 éléments (E totale = $2^{volts},8$). Rien.

(*d*) *Formol intérieur* + H^2O^2 *extérieure* (1 élément = $0^{volt},20$). Système complet (1) : 12 éléments. Rien.

8. *Chlorhydrate d'ammoniaque.*

AzH^4Cl + HCl
(vase intérieur, sel) (vase extérieur, acide)

Sans addition (mémoire), 1 élément : E = $0^{volt},13$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.........	$0^{volt},19$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},37$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},32$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},38$

En sens inverse,

$C^6H^6O^3$ extérieur ou H^2O^2 intérieure

développent des effets de polarisation.

III. — Soude libre opposée a un sel de soude.

Les éléments de pile constituée par un système de cet ordre offrent des forces électromotrices remarquables. Par le concours du pyrogallol seul au pôle négatif, les intensités sont notables et les effets électrolytiques extérieurs manifestes; leur effet étant accru, si l'on fait intervenir simultanément de l'eau oxygénée. On a obtenu les mêmes phénomènes avec l'ammoniaque opposée à un sel ammoniacal : ce qui prouve que les effets voltaïques dont il s'agit ont au fond une origine chimique.

1. *Chlorure.*

$NaOH$ + $NaCl$
(intérieur, alcali) (extérieur, sel)

Sans addition (mémoire): 1 élément E = $0^{volt},35$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.........	$0^{volt},65$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},84$
(2)	H^2O^2 extérieur seule..........	$0^{volt},43$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},85$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{volt},14$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{volt},24$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},41$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	$0^{volt},25$

Voici d'abord des mesures d'intensités :

(*a*) *Pyrogallol ajouté dans le vase intérieur seul* (à soude). Système partiel (1).

6 éléments.

$$E \text{ totale initiale} : 0,54 \times 6 = 3^{volts},24$$

R extérieur : 54000 ohms.

Circuit fermé.

Avec ce système, l'intensité est à peu près constante. En effet :

1° Après $\frac{1}{4}$ de minute : 69^{div} de l'échelle ; 2 minutes : 68^{div} ; 3 minutes : $67^{div},3$; 4 minutes : 67^{div} ; 5 minutes : $66^{div},5$. E totale finale : $0^{volt},47 \times 6 = 2^{volts},82$.

Circuit ouvert : en 10 minutes, E totale remonte à $3^{volts},12$.

2° On ferme de nouveau le circuit.

Après 1 minute : 66^{div} ; 2 minutes : $65^{div},8$; 3 minutes : $65^{div},2$; 4 minutes : 65^{div}. E totale finale : $2^{volts},58$.

Circuit ouvert : en 1 minute, E totale remonte à $2^{volts},88$.

3° Dans une troisième série de mesures consécutives, l'intensité répondait à 63^{div}, qui n'ont pas varié en 4 minutes. E totale tombe à $2^{volts},4$.

Voici les intensités calculées avec

R extérieure $= 54000^{ohms}$.

	1°.	2°.	3°.
I =	$\frac{67^{amp}}{2000000}$	$\frac{65^{amp}}{2,000000}$	$\frac{63^{amp}}{2000000}$
E final :	$2^{volts},82$	2,58	2,40

Résistance intérieure, ρ :

$\rho = 30000$	26000	22000

Voltamètre à acide sulfurique pur.

	$i =$ 0^amp^,000041	0,000038	0,000036
H par minute :	0^mg^,000025	0,000024	0,000020

Voltamètre avec pyrogallol.

	$i' =$ 0^amp^,000067	0,000069	0,00007
H par minute :	0^mg^,00004	0,00004	0,00004

Pour i (voltamètre à SO^4H^2 étendu seul) la limite de dégagement net étant 0^{mg},00019 sous la pression atmosphérique, le dégagement actuel ne doit pas être sensible. Au contraire, la limite 0,000012 sous une pression de 0^{m},005 est surpassée, c'est-à-dire que le dégagement doit être visible. Ces prévisions (p. 198) ont été confirmées par les expériences faites avec les piles actuelles.

Pour i' (voltamètre avec pyrogallol), la limite de dégagement net sous la pression atmosphérique (p. 201) est 0,00010, ce phénomène devant être visible jusque vers 0,00005 : ce qu'a vérifié l'expérience faite avec la pile actuelle. D'autre part, à pression réduite, la limite calculée, 0,000006 est fort inférieure à la valeur 0,00004 qui résulte des mesures d'intensité. Aussi le dégagement d'hydrogène a-t-il été constaté très nettement, et même avec un nombre d'éléments moindre.

Il y a donc concordance entre les valeurs calculées d'après les limites relatives aux éléments Daniell et les observations faites avec la pile actuelle.

On a obtenu les mêmes résultats d'électrolyse avec le système NaOH + NaCl, en employant 6 éléments à siphon, c'est-à-dire sans vase poreux.

(*b*) *Eau oxygénée ajoutée dans le vase extérieur seul* (NaCl); système partiel (2).

6 éléments. E totale initiale $=$ 2^{volts},34; finale : 1,48.
Intensité.

Déviation après 5 minutes : 21^{div}.

$$I = \frac{21}{2000000}, \quad \varphi = \frac{1,48}{21} 2000000 - 54000 = 66000^{ohms}.$$

E finale est insuffisante pour décomposer l'acide étendu dans le voltamètre à acide sulfurique. Mais elle surpasse celle qui serait nécessaire dans le voltamètre à pyrogallol, si l'intensité était suffisante ; or le calcul indique :

$$i' = \frac{1,54 - 0,80}{66000} = \frac{0,74}{660000} = 0^{amp},0000012 \text{; ce qui ré-}$$

pond à H par minute : $0^{mg},0000007$.

Ce chiffre étant fort inférieur à la limite 0,000004, il ne devait pas y avoir et il n'y a pas eu en effet d'électrolyse visible, même sous pression réduite.

(*c*) *Pyrogallol ajouté dans le vase intérieur* (NaOH) et *eau oxygénée dans le vase extérieur* (NaCl). Système complet (1).

(*c*) I. 6 éléments. E totale initiale : $4^{volts},74$; finale : $4^{volts},70$; R extérieure : 84000^{ohms}.

Déviation après 1 minute : 89^{div} ; 2 minutes : 88^{div} ; 4 minutes : 87^{div}.

$$I = \frac{87}{2000000}, \quad \rho = 24000^{ohms} \text{ résistance intérieure.}$$

Voltamètre à acide sulfurique seul.

$i = 0^{amp},0013$ répond dans le voltamètre à $0^{mg},0008$ d'hydrogène par minute ; chiffre $> 0^{mg},00019$ limite définie plus haut. En fait, on a observé le dégagement sous la pression atmosphérique avec 6 éléments et même avec 4 éléments.

Voltamètre à pyrogallol.

$i' = 0^{amp},0016$ répond à $0^{mg},0010$ d'hydrogène par minute. Dégagement gazeux très net.

(*c*) II. J'ai opéré ensuite avec deux éléments, et j'ai

mesuré la force électromotrice, l'intensité et l'action électrolytique. Le tout à une température voisine de 25°.

11^{h}24^{m}. Force électromotrice totale :

$$0^{volt},86 \times 2 = 1^{volt},72.$$

11^{h}25^{m}. Le courant a été fermé sur une résistance extérieure R = 54000 ohms.

11^{h}26^{m}. Déviation en divisions de l'échelle : $n = 53^{d},5$.

Cette déviation, mesurée de minute en minute, est demeurée tout à fait constante. A 11^{h}30^{m}, on mesure la force électromotrice, demeurée également constante : car on observe

$$0^{volt},85 \times 2 = 1^{volt},70.$$

On ouvre alors le circuit, puis on le referme sur le voltamètre.

Voltamètre à SO^4H^2 étendu ; 0^{m},760. Rien.

Pression réduite à 0^{m},008 : Électrolyse lente, mais nette au bout de 2 minutes.

Voltamètre avec pyrogallol ; 0^{m},76. Électrolyse notable, avec dégagement d'hydrogène.

La force électromotrice a été mesurée ensuite :

$$0^{volt},85 \times 2 = 1^{volt},70.$$

On voit que cette pile s'est comportée comme possédant une intensité sensiblement constante, pendant la durée des essais.

Établissons d'abord les calculs pour l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu seul.

D'après la déviation du galvanomètre et la force électromotrice de la pile, la résistance intérieure de celle-ci

$$\rho = \frac{1,70 \times 2000000}{53,5} - 54000 = 9550 \text{ ohms};$$

d'où l'on conclut $i = 0^{amp},00001$; ce qui conduirait à calculer le dégagement d'hydrogène par minute dans le volta-

mètre, soit : $0^{mg},000\,006$; valeur qui répond à un voltage calculé d'après la différence des forces électromotrice et contre-électromotrice, celle-ci étant supposée égale à $1^{volt},6$, soit : $1,70 - 1,60 = 0^{volt},1$.

Mais le voltage réel est un peu plus fort, la force électromotrice nécessaire pour décomposer l'eau acidulée étant comprise, en réalité, entre $1^{volt},5$ et $1^{volt},6$ (p. 186). Par suite, la limite de dégagement prévu d'hydrogène sera comprise entre $0^{mg},000\,012$ et $0^{mg},000\,006$.

Or la limite trouvée par expérience avec la pile Daniell pour une électrolyse lente visible dans le voltamètre à SO^4H^2 étendu, sous la pression $0^{m},76$, serait $0^{mg},000\,12$, tandis que, sous une pression de $0^{m},005$, la limite répond par minute à une valeur de $0^{mg},000\,010$, pour un dégagement lent.

D'après ces indications, on ne doit apercevoir avec la pile actuelle aucun dégagement sous la pression $0^{m},76$; mais on peut apercevoir à la limite extrême un dégagement d'hydrogène, faible et lent, à pression réduite vers $0^{m},005$: c'est exactement ce que l'expérience a montré.

Examinons maintenant ce qui arrive en opérant l'électrolyse avec un voltamètre à SO^4H^2 renfermant du pyrogallol : le voltage calculé sera

$$1,7 - 0,8 = 0^{volt},9.$$

$i' = 0^{amp},000\,09$ répond à un dégagement d'hydrogène de $0^{mg},000\,054$ par minute; la limite prévue d'un dégagement d'hydrogène étant $0^{mg},000\,04$. Nous sommes donc bien, avec notre pile actuelle, dans les limites d'une électrolyse manifeste : l'expérience et le calcul concordent.

(*c*) III. Voici maintenant les expériences faites avec un seul élément, semblable à ceux de la pile précédente.

11^h33^m. $E = 0^{volt},87$.

11^h34^m. Courant fermé. Résistance extérieure, $R = 54\,000$ ohms.

11^h35^m. $n = 27^{div},3$. — Cette déviation, mesurée de minute en minute, reste identique jusqu'à 11^h39^m.

Alors $E = 0^{volt},82$. Courant ouvert, puis refermé, E remonte à $0^{volt},87$; puis, après les essais d'électrolyse, $0^{volt},83$.

J'adopterai pour le calcul cette valeur $0^{volt},83$.

On en déduit :

$$\frac{0,83}{27,3} 2\,000\,000 - 54\,000 = 6080 \text{ ohms} = \rho \text{ résistance intérieure.}$$

Ce chiffre surpasse un peu $\frac{9550}{2} = 4775$, qui répondait aux deux éléments ci-dessus réunis.

Il n'y a pas lieu de se préoccuper, cette fois, de l'électrolyse de l'acide étendu seul, E étant insuffisant. L'expérience d'ailleurs n'a rien donné, même à pression réduite.

Mais, pour le voltamètre avec pyrogallol,

$$i' = \frac{0,83 - 0,80}{6080} = 0^{amp},0000049,$$

équivalant à un dégagement d'hydrogène par minute de $0^{mg},0000031$, quantité fort voisine de la limite de débit lent, soit $0^{mg},000004$, sous pression réduite.

En fait, les essais d'électrolyse au moyen du voltamètre renfermant du pyrogallol n'ont rien fourni sous la pression $0^m,76$; tandis que, sous une pression réduite à $0^m,007$, il s'est produit un lent dégagement de bulles gazeuses.

Il y a donc toujours concordance entre les prévisions du calcul et l'observation; même pour ces limites extrêmes, qui répondent à un excès de force électromotrice de $0^{volt},03$ seulement (*voir* p. 201).

Observons, en outre, que cette différence suffit pour déterminer une électrolyse visible; ce qui fournit un nouveau contrôle pour l'exactitude des mesures employées dans le calcul des phénomènes.

Les expériences d'électrolyse avec 2 éléments et 1 seul élément NaOH + NaCl, additionné de H^2O^2 et de py-

rogallol, ont été répétées deux fois, avec des éléments préparés à des époques différentes, pour plus de certitude.

2. *Sulfate.*

$$\underset{\text{(intérieur — alcali)}}{NaOH} + \underset{\text{(extérieur + sel)}}{SO^4Na^2}$$

Sans addition (mémoire), 1 élément E = 0^{volt},24.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.	0^{volt},44
	puis	
	H^2O^2 extérieure......	0^{volt},80 à 0^{volt},83
(2)	H^2O^2 extérieure seule.	0^{volt},39
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur.....	0^{volt},82

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul	0^{volt},005
	puis	
	H^2O^2 intérieure	0^{volt},10
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule	0^{volt},20
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	0^{volt},08

Électrolyse.

(*a*). *Pyrogallol intérieur seul.* — Système partiel (1).

6 éléments (E totale = 2^{volts},6). Sous la pression 0^m,76, avec l'acide simplement étendu dans le voltamètre, dégagement gazeux faible. Sous pression réduite, gaz nets.

4, 3, 2 éléments : rien. On ajoute du pyrogallol dans le voltamètre. Sous la pression 0^m,76, rien. Sous pression réduite, avec deux éléments (0^{volt},9), H net.

1 élément : rien.

(*b*). *Pyrogallol intérieur et* H^2O^2 *extérieure.* — Système complet (1).

4 éléments (3^{volts},1) avec l'acide étendu dans le volta-

mètre, pression $0^{m},76$, gaz faibles; pression réduite, gaz nets.

3 éléments ($2^{volts},4$) avec l'acide étendu dans le voltamètre, pression $0^{m},76$, rien; pression réduite, dégagement gazeux lent.

2 éléments, rien. Mais en ajoutant du pyrogallol dans le voltamètre (pression $0^{m},76$) H se dégage. Pression réduite, le gaz se dégage plus activement.

1 élément ($0^{volt},8$). L'hydrogène apparaît encore sous pression réduite, lorsque le pyrogallol est ajouté à l'eau acidulée du voltamètre.

Les valeurs des forces électromotrices de la pile

$$SO^4Na^2 + NaOH,$$

additionnée de pyrogallol et d'eau oxygénée, étant sensiblement les mêmes que celles de la pile NaCl + NaOH avec la même addition, et les constatations électrolytiques semblables, il n'a pas paru utile de répéter cette fois des mesures d'intensité, non plus que sur les piles analogues qui suivent.

3. *Azotate.*

$$NaOH + AzO^3Na.$$

Même disposition des pôles.

Sans addition (mémoire), 1 élément $E = 0^{volt},38$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{volt},76$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},85$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},44$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},86$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul..........	$0^{volt},13$
	puis	
	H^2O^2 intérieure................	$0^{volt},24$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},47$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur..............	$0^{volt},25$

4. *Acétate.*

$$NaOH + C^2H^3NaO^2.$$

Sans addition, 1 élément $E = 0^{volt},22$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{volt},60$
	puis	
	H^2O^2 extérieure................	$0^{volt},59$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},024$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},59$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul..	$0^{volt},03$ (sel —)
	puis	
	H^2O^2 intérieure........	$0^{volt},07$ (sel +)
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule...	$0^{volt},02$ (sel —)
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.......	$0^{volt},08$

5. *Oxalate.*

$$NaOH + C^2Na^2O^4.$$

Sans addition, 1 élément $E = 0^{volt},12$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul..........	$0^{volt},48$
	puis	
	H^2O^2 extérieure................	$0^{volt},54$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},20$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},55$

En sens contrarié :

1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul... puis H^2O^2 intérieure.........	$0^{volt},07$ (sel —) $0^{volt},05$ (sel +)
2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule... puis $C^6H^6O^3$ intérieur.......	$0^{volt},18$ $0^{volt},07$

6. *Lactate.*

$$NaOH + C^3H^5NaO^3.$$

Sans addition, 1 élément $E = 0^{volt},21$.

On ajoute :

1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.......... puis H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},51$ $0^{volt},67$
(2)	H^2O^2 extérieure seule.......... puis $C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},31$ $0^{volt},67$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.......... puis H^2O^2 intérieure...............	$0^{volt},05$ $0^{volt},14$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule.......... puis $C^6H^6O^3$ extérieur..............	$0^{volt},33$ $0^{volt},14$

Électrolyse.

(*a*). *Pyrogallol intérieur seul.* — Système partiel (1). 6 éléments (E totale $= 3^{volts}$). Rien avec l'eau acidulée, même sous pression réduite dans le voltamètre.

Mais le pyrogallol étant ajouté dans le voltamètre, on observe des gaz dégagés ; il y a déjà indice de cette réaction sous la pression $0^m,76$.

Sous pression réduite, elle est nette.

(*b*) *Pyrogallol intérieur* + H^2O^2 *extérieure.* — Système complet (1).

6 éléments (E totale = 4^{volts}). Pression $0^m,76$. Avec l'eau acidulée dans le voltamètre, gaz nets.

4 éléments (E totale = $2^{volts},7$). Pression réduite. Eau acidulée dans le voltamètre, gaz.

3 éléments (E totale = 2^{volts}). Pression réduite, etc., gaz faibles. Mais en ajoutant du pyrogallol dans le voltamètre (sous pression $0^m,76$), gaz hydrogène net.

7. *Formiate.*

$$NaOH + CHNaO^2.$$

Sans addition (mémoire), 1 élément E = $0^{volt},17$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul...	$0^{volt},34$
	puis	
	H^2O^2 extérieure........	$0^{volt},66$
(2)	H^2O^2 extérieure seule...	$0^{volt},21$ (sel —)
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur.......	$0^{volt},61$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{volt},34$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{volt},08$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},02$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur.............	$0^{volt},08$

8. *Chlorhydrate d'ammoniaque.*

$$\underset{\text{(intérieur, alcali)}}{AzH^3} + \underset{\text{(extérieur, sel)}}{AzH^4Cl}.$$

Sans addition (mémoire), 1 élément E = $0^{volt},24$.

On ajoute :

(1)	$C^6H^6O^3$ intérieur seul.........	$0^{volt},51$
	puis	
	H^2O^2 extérieure...............	$0^{volt},65$
(2)	H^2O^2 extérieure seule..........	$0^{volt},32$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ intérieur..............	$0^{volt},62$

En sens contrarié :

(1 *bis*)	$C^6H^6O^3$ extérieur seul.........	$0^{volt},06$
	puis	
	H^2O^2 intérieure...............	$0^{volt},17$
(2 *bis*)	H^2O^2 intérieure seule..........	$0^{volt},26$
	puis	
	$C^6H^6O^3$ extérieur..............	$0^{volt},15$

Électrolyse :

(*a*). *Pyrogallol intérieur seul.* — Système partiel (1).

12 éléments (E totale = $6^{volts},1$) avec l'acide étendu dans le voltamètre ($0^m,76$), trace de gaz. Pression réduite, faible dégagement.

6 éléments (E totale = 3^{volts}) ; sous pression réduite avec l'acide étendu seul dans le voltamètre, rien. Mais avec du pyrogallol ajouté dans le voltamètre, sous la pression $0^m,76$, gaz hydrogène faible; sous pression réduite, dégagement net.

(*b*) *Pyrogallol* + H^2O^2. — Système complet (1).

12 éléments (E totale = $7^{volts},8$). Eau acidulée du voltamètre $0^m,76$), gaz nets.

Pyrogallol dans le voltamètre, dégagement de l'hydrogène activé.

En résumé, les forces électromotrices croissent par les additions successives d'eau oxygénée et de pyrogallol dans le sens normal; mais un peu moins vite lorsqu'on ajoute le pyrogallol seul d'abord.

Les chiffres maximum ne diffèrent pas beaucoup pour les différents sels.

En sens contrarié, il y a polarisation et souvent inversion des pôles.

Les essais électrolytiques relatifs à cette série montrent que le débit est singulièrement activé par la présence de l'alcali, soude ou ammoniaque, et par sa réaction sur le pyrogallol.

IV. — Acide ordinaire et sel d'acide faible.

Ce groupe d'expériences est intéressant, parce que la réaction électrolytique extérieure n'est pas seulement analogue à celle attribuable aux agents oxydants, intervenant avec le concours de l'action d'un acide sur son propre sel de soude; mais elle semble encore accrue par l'intervention d'un sel à réaction alcaline.

1. *Acide lactique et bicarbonate de soude.*

$$CO^3NaH \quad + \quad C^3H^6O^3$$

(vase extérieur, sel) (vase extérieur, acide).

Sans addition (mémoire), 1 élément $E = 0^{volt},20$.

On ajoute :

H^2O^2 extérieure seule.....	les effets sont peu modifiés,
H^2O^2 intérieure seule......	$0^{volt},07$; polarisation;
$C^6H^6O^3$ intérieur seul.....	$0^{volt},42$;
$C^6H^6O^3$ extérieur seul.....	$0^{volt},07$; polarisation;

$C^6H^6O^3$ intérieur et extérieur, à la fois, ou sucessivement : $0^{volt},36$.

(1) $C^6H^6O^3$ intérieur + H^2O^2 extérieure : $0^{volt},58$.

En sens contrarié :

(1 *bis*) H^2O^2 intérieure + $C^6H^6O^3$ extérieur : $0^{volt},01$; polarisation.

Essais d'électrolyse :

(*a*) H^2O^2 *extérieure seule :*

42 éléments n'ont pas fourni d'électrolyse visible dans le voltamètre à eau acidulée.

(*b*) *Pyrogallol intérieur seul* dans la pile; système partiel (1) :

6 éléments (E totale = 2^{volts}, 5). Décomposition lente de l'eau acidulée du voltamètre, ainsi que de SO^4Na^2 pur en acide et base.

4 éléments (E totale = 1^{volt}, 7) décomposant l'eau acidulée additionnée de pyrogallol, en dégageant de l'hydrogène. SO^4Na^2 pur décomposé en acide et base.

(*c*) $C^6H^6O^3$ *dans les deux vases.*

12 éléments: pas d'électrolyse visible de l'eau acidulée du voltamètre.

6 éléments : eau acidulée du voltamètre additionnée de pyrogallol, trace de gaz.

(*d*) $C^6H^6O^3$ *intérieur* + H^2O^2 *extérieure,* système complet (1).

4 éléments (E totale = 2^{volts}, 3) décomposent rapidement l'eau acidulée du voltamètre. Décomposition de SO^4Na^2 pur en acide et base.

3 éléments : pas de gaz visibles dans le voltamètre; mais décomposition de SO^4Na^2 pur en acide et base.

2 éléments (E totale = 1^{volt}, 1) : avec l'eau acidulée du voltamètre additionnée de pyrogallol, on obtient du gaz hydrogène. Décomposition de SO^4Na^2 pur en acide et base.

1 élément : rien.

Avec 6 éléments, il se produit de l'oxygène libre dans le voltamètre à eau acidulée avec pyrogallol. En même temps on observe de la matière noire autour de l'électrode positive, c'est-à-dire que le pyrogallol n'agit pas assez rapidement pour absorber tout l'oxygène.

Ce groupe d'expériences est intéressant à différents points de vue. En premier lieu, il montre que le pyrogallol, c'est-à-dire le corps réducteur, ajouté dans l'intérieur d'une pile formée d'acide lactique et de bicarbonate

de soude, suffit sans eau oxygénée pour réaliser l'électrolyse de l'eau, ainsi que la séparation du sulfate de soude en acide et base. Mais le voltage ainsi obtenu (1 élément : $0^{volt},42$) est inférieur à celui que l'on réalise en ajoutant en même temps de l'eau oxygénée à l'autre pôle (1 élément : $0^{volt},58$). Aussi l'électrolyse (avec un même nombre d'éléments convenables, bien entendu) est-elle plus difficile.

Le voltage est moindre encore et l'électrolyse moins assurée, lorsque le pyrogallol, c'est-à-dire le corps réducteur, existe à la fois dans les deux liqueurs, en même proportion relative : phénomène qui se produit évidemment en raison de l'effet polarisant exercé sur le pôle positif. En effet, l'électrolyse n'est plus réalisable si le pyrogallol est ajouté au pôle négatif seul, le voltage devenant presque nul.

Ces conditions diverses méritent d'autant plus l'attention qu'elles sont susceptibles d'être réalisées, lorsque certains liquides de l'économie viennent à être mis en rapport les uns avec les autres, par l'intermédiaire de membranes et autres agents dialyseurs.

Mettons encore en œuvre, avec une pile formée d'acide lactique et de bicarbonate de soude, d'autres composés oxydables.

(*e*) *Formol intérieur seul,* système partiel (1) : 1 élément $E = 0^{volt},31$.

12 éléments (E total $= 3^{volts},7$). Eau acidulée seule dans le voltamètre, rien de visible ; mais en ajoutant du pyrogallol il se produit des bulles d'hydrogène, rares d'ailleurs.

Le sulfate de soude pur est décomposé en acide et base.

(*f*) *Formol intérieur* + H^2O^2 *extérieure,* système complet (1) : 1 élément $E = 0^{volt},43$.

12 éléments. Eau acidulée du voltamètre ($0^m,76$) : rien. Mais sous une pression réduite à $0^m,06$, dégagement des gaz net.

(*g*) *Glucose* aux deux pôles : 12 éléments. Pas d'électrolyse. On voit que ce corps agit avec moins d'énergie

que le pyrogallol ou le formol. Mais il devient efficace avec le concours d'un oxydant.

(*h*) *Glucose intérieur* $+ H^2O^2$ *extérieure,* système complet (1); vers 20°: 1 élément $E = 0^{volt},31$.

Réaction électrolytique réelle, plus difficile d'ailleurs que les précédentes.

En effet, 24 éléments en série (E totale $= 7^{volts},4$) ne donnent rien de visible avec SO^4H^2 dilué dans le voltamètre, sous la pression ordinaire. Mais en opérant cette électrolyse extérieure, sous une pression réduite à $0^m,06$, il se dégage immédiatement (c'est-à-dire dès le début du remplissage des vases de la pile, comme plus tard) des gaz aux deux électrodes du voltamètre : l'hydrogène en bulles plus fines et plus nombreuses, l'oxygène en bulles plus grosses et plus rares. Cela a été observé, tant avec les 24 éléments disposés en une seule série qu'avec deux séries de 12 éléments chacune, groupées en quantité (E totale $= 3^{volts},7$) : le dégagement gazeux est plus marqué dans le second cas. On arrête le courant, on fait disparaître les bulles par l'agitation, puis on renverse les pôles : le dégagement des gaz reparaît aussitôt, avec des caractères inverses aux électrodes.

De même, on observe la décomposition du sulfate de soude et du chlorure de sodium purs en acide et base libres.

Dans cette expérience, au bout de 2 heures, le circuit ayant été fermé (en plusieurs fois) pendant 45 minutes en tout, le voltage d'un élément avait baissé seulement de $0^{volt},31$ à $0^{volt},29$.

Le titre acide de la liqueur renfermant l'acide lactique n'avait pas varié bien sensiblement. A la fin, en effet, sa variation était inférieure à celle d'une division d'une solution alcaline titrée, c'est-à-dire à $0^g,009$ d'acide lactique; poids équivalent à $0^{mg},010$ d'hydrogène. Quant au titre de l'eau oxygénée du même vase, son titre en oxygène (dosé par le permanganate) avait baissé seulement de 111 divisions à 110, ce qui équivaut à $0^{mg},014$ d'hydrogène.

On voit que la consommation chimique intérieure d'une

pile de ce genre, aussi bien que son débit extérieur, sont excessivement faibles. Mais ce sont là précisément des caractères propres à la formation des acides dans l'économie animale. La formation de l'acide chlorhydrique dans l'estomac ne s'élèverait guère, d'après certaines évaluations, que vers $0^{g},10$ en 24 heures; et celle des acides de l'urine, qui est bien plus abondante, ne surpasse pas quelques grammes.

Or, de telles formations, accomplies au sein d'un organe, et rapportées à la masse totale du sang qui traverse cet organe, par le fait de la circulation en 24 heures, ne modifieraient pas d'une façon appréciable la composition du sang; bien entendu en supposant qu'il n'existât pas d'autres causes d'altération, apportées par l'ensemble des réactions chimiques accomplies dans l'économie tout entière.

2. *Acide oxalique et bicarbonate de soude.*

CO^3NaH (vase intérieur, sel pôle —) + $C^2H^2O^4$ (vase extérieur, acide pôle +).

Électrolyse.

(*a*) *Formol intérieur :*

Essais d'électrolyse : 6 éléments (E totale = $1^{volt},54$). Voltamètre à eau acidulée, pression $0^{m},03$: rien. Voltamètre à pyrogallol. H dégagé.

(*b*) *Formol intérieur* + H^2O^2 *extérieure :* Voltamètre à 6 éléments (E totale = $2^{volts},6$). Eau acidulée, pression $0^{m},76$: rien. Pression $0^{m},06$: gaz immédiat.

3. *Acide formique et bicarbonate de soude :*

$$CO^3NaH + CH^2O^2.$$

Sans addition (mémoire), 6 éléments, pas d'électrolyse.

(*a*) *Pyrogallol intérieur* + H^2O^2 *extérieure :*

6 éléments (E totale = $0^{volt},48 \times 6 = 2^{volts},88$). Voltamètre à eau acidulée, pression $0^{m},76$: rien.

Sous pression $0^{m},05$: décomposition nette.

SO^4Na^2 pur décomposé en acide et base.

(*b*) *Formol intérieur* et H^2O^2 *extérieure* : 1 élément, $E = 0^{volt},38$.

6 éléments (E totale $= 4^{volts},5$). Voltamètre à eau acidulée : rien, sous pression $0^m,76$.

Sous la pression $0^m,04$: quelques bulles.

Voltamètre avec pyrogallol : H plus net.

SO^4Na^2 en acide et base.

(*c*) *Glucose intérieur* + H^2O^2 *extérieure*. 6 éléments : rien.

RECHERCHES SUR LES PILES FONDÉES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DE DEUX LIQUIDES SALINS;

PAR M. BERTHELOT.

HUITIÈME MÉMOIRE.

CONCLUSIONS.

Résumons, en terminant, les observations relatives aux piles constituées par des liquides, sans le concours de l'attaque de métaux de sels métalliques proprement dits, ou de corps insolubles.

Les forces électromotrices développées dans les éléments de pile, étudiés au cours de la présente recherche, sont les résultantes d'une somme d'énergies diverses dont l'analyse mérite d'être faite; cette analyse ne résultant pas des formules actuelles, lesquelles envisagent l'ensemble des phénomènes pris en bloc. Dans mon étude je me suis attaché à distinguer surtout les composantes attribuables aux réactions chimiques. Or ces réactions se rattachent à deux groupes fondamentaux, tant au point de vue de la grandeur relative des énergies que de leur aptitude spécifique à produire un débit électrolytique extérieur, continu et visible.

En premier lieu, les réactions salines proprement dites,

telles que la neutralisation des acides par les bases; l'action des bases sur les sels neutres de ces mêmes bases; l'action des acides sur les sels neutres qu'ils ont concouru à former, ou sur les sels neutres d'un autre acide ; enfin l'action réciproque de deux dissolutions inégalement concentrées d'un même sel. Toutes ces réactions, dis-je, sont susceptibles de servir à constituer des éléments de piles; elles développent des forces électromotrices bien définies, dont la grandeur peut atteindre jusqu'à $0^{volt},6$ par élément et qui se régénèrent sans cesse, par la suite de la réaction même. Il se produit, dans cet ordre de piles, un courant électrique continu, d'intensité mesurable, quoique décroissante avec le temps, à moins qu'on ne renouvelle continuellement les liquides qui produisent ces réactions. C'est pourquoi tous les phénomènes se passent ainsi dans des systèmes liquides, sans le concours de l'attaque des métaux, et sans précipitations, ni dissolutions, ni dégagements gazeux visibles. Dans de tels éléments de pile, l'hydrogène, la base, le sel (opposé à son acide), enfin le pyrogallol jouent le rôle électropositif; tandis que l'oxygène, l'acide, le sel (opposé à son alcali) et l'eau oxygénée jouent le rôle électronégatif.

D'après les observations que j'ai exposées, *les énergies électriques qui dérivent des réactions dont il s'agit sont, en général, du même ordre de grandeur pour les corps de même fonction,* conformément aux relations connues entre les chaleurs de neutralisation et à la théorie de la dissociation électrolytique.

J'ajouterai même, pour préciser davantage, que dans le cas des *piles fondées sur la neutralisation d'un acide dissous par une base dissoute, toujours en dissolutions étendues, les forces électromotrices sont du même ordre de grandeur que les chaleurs de neutralisation ;* tout en répondant à des valeurs thermiques un peu inférieures.

Cependant une relation chimique aussi directe entre

les forces électromotrices et la grandeur des chaleurs dégagées n'apparaît plus dans les piles fondées sur l'action d'un sel sur l'acide, ou sur la base, qui ont concouru à former ce sel : l'origine de l'énergie électrique fournie par ces dernières piles est plus obscure, bien qu'elle soit toujours en relation avec la reproduction continue des réactions des corps employés pour les constituer.

L'assemblage de plusieurs éléments de cette espèce permet de réaliser une force électromotrice aussi élevée qu'on le désire, et dès lors très supérieure à la valeur minima susceptible de produire une électrolyse déterminée, telle que celle de l'eau, avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène; ou bien celle du sulfate de soude pur, avec production d'acide et de base.

Cependant, en mettant en œuvre de semblables piles, construites soit dans les mêmes conditions que les éléments Daniell ou analogues, — c'est-à-dire soit en interposant un vase poreux entre les deux liquides, soit en mélangeant les liquides sans vase poreux par superposition simple, ou bien encore par écoulement direct, — il est difficile de réussir à produire un débit électrolytique extérieur continu assez considérable pour rendre visible la formation des gaz résultants, tels que l'hydrogène et l'oxygène, dégagés aux dépens de l'eau acidulée. J'y suis cependant parvenu, quoique vers la limite de sensibilité, avec les piles fondées sur la neutralisation des acides par les bases. Au contraire, je n'ai pas atteint la limite d'intensité indispensable, en opérant avec les piles fondées sur la réaction simple d'un acide sur ses sels de soude; d'une base sur ses sels dérivés de divers acides; ou de deux dissolutions inégalement concentrées du même sel.

J'ai éclairci les causes de cette impuissance par la mesure exacte de l'intensité du courant, intensité insuffisante pour produire un dégagement gazeux manifeste. Afin de bien définir les limites d'intensité, à partir desquelles

cette impuissance existe, j'ai pris soin de déterminer — par l'étude de la pile Daniell, employée avec de grandes résistances extérieures, — quelles sont les limites auxquelles le débit électrolytique, c'est-à-dire le dégagement de l'hydrogène, cesse d'être visible. Ces limites sont nécessairement fonction de la pression extérieure, c'est-à-dire qu'elles répondent à une intensité de courant d'autant moindre que la pression extérieure est plus faible. Dans mes essais, j'ai fait varier les pressions depuis $0^m,760$ jusqu'à $0^m,002$ et j'ai montré qu'il y a, à cet égard, concordance parfaite entre les expériences multipliées, que j'ai exécutées sur cette question, et la détermination de la limite extrême d'un dégagement d'hydrogène gazeux manifeste, dans les nombreux systèmes chimiques constitutifs des éléments de pile étudiés au cours du présent travail.

Peut-être ne sera-t-il pas superflu de présenter à cet égard quelques observations intéressantes. Si l'on compare les poids d'hydrogène manifestés dans mes expériences avec les poids d'argent susceptibles d'être précipités par les mêmes intensités, on trouve qu'un millionième de milligramme d'hydrogène dégagé par minute équivaut à un dix-millième de milligramme d'argent, quantité non pondérable et presque insensible. Au bout d'une heure, on aurait un cent-soixantième de milligramme d'argent. Pour un dix-millième de milligramme d'hydrogène, on n'aurait encore qu'un centième de milligramme d'argent par minute; à peine plus de $\frac{1}{2}$ milligramme par heure. Le dégagement de l'hydrogène est donc incomparablement plus sensible.

L'ordre de grandeur (ou de petitesse) des réactions des piles définies par ces expériences est celui qui est compatible avec les phénomènes physiologiques normaux, que des réactions d'électrolyse trop énergiques troubleraient profondément.

Il correspond également à la faiblesse des poids de matière transformés en acides en 24 heures par le fait des

sécrétions, aussi bien qu'avec les quantités presque infinitésimales produites à chaque seconde pendant la durée de chaque onde sanguine qui traverse l'organe sécréteur. Ce sont là des conditions que l'on ne doit pas perdre de vue.

Pour essayer de préciser cette comparaison, envisageons la formation de l'acide chlorhydrique contenu dans le suc gastrique. Soit $0^g,100$ le poids de cet acide, HCl, renfermé dans le suc sécrété en 24 heures par les parois de l'estomac; ce poids dérive du liquide de 86000 ondes sanguines environ, projetées par le cœur pendant cet intervalle de temps, dans l'hypothèse d'une sécrétion uniforme. Chacune de ces ondées aurait fourni à peu près un millionième de milligramme d'acide chlorhydrique, poids dont la mise en liberté par électrolyse répondrait à environ trois cent-millionièmes de milligramme d'hydrogène, d'après la loi de Faraday. Or, cette quantité est produite par l'action de plusieurs millions de ces petits appareils à fonction diverse, que nous confondons sous le nom de *cellules;* la visibilité de la complexité de structure corrélative de ces fonctions échappant à nos sens. Le poids moyen d'acide engendré par chacun de ces petits appareils, aux dépens d'une seule ondée sanguine, équivaudrait dès lors à quelques quadrillionièmes de milligramme d'hydrogène. Cependant l'intégration de cette production d'acide fournit le poids total qui détermine les effets diurnes de la digestion stomacale et spécialement de celle des aliments azotés. On conçoit par là comment la formation des composés contenus dans les sécrétions animales — : acides, alcalis, produits d'oxydation ou de réduction, toxines, venins, vaccins, etc.; — serait susceptible d'être accomplie par certaines combinaisons de piles fondées sur des réactions salines; la faiblesse même de ces réactions étant compatible, comme nature et comme intensité, avec le fonctionnement normal de nos organes.

C'est ici le moment de rappeler que l'on obtient, très

aisément, un débit électrolytique extérieur continu et manifeste, en construisant des piles fondées sur le second groupe de réactions, c'est-à-dire des piles à réaction complexe : je veux dire des piles dont l'énergie dérive des réactions chimiques exercées entre les systèmes précédents et les corps oxydables ou oxydants, soit envisagés séparément, soit opposés les uns aux autres. Ces systèmes peuvent être envisagés comme résultant de la superposition, ou plutôt de la fusion de deux éléments de pile : l'un constitué par une réaction saline simple, l'autre par l'addition des agents oxydants et oxydables. En fait, dans mes expériences, ces réactions ont été exercées en introduisant le corps oxydable (pyrogallol, formol, glucose) au pôle où devraient se rendre, au cours d'une électrolyse extérieure, les métaux, l'hydrogène, les bases; tandis que le corps oxydant était placé au pôle où devraient se rendre l'oxygène, le chlore, les acides. Si l'on opérait autrement, il y aurait réaction inverse et polarisation; ce dont j'ai fait une étude spéciale.

Quand les actions sont ainsi exercées d'une façon normale, elles donnent naissance, en général, — les réactions des corps oxydables surtout, — à un accroissement considérable de la force électromotrice des piles simples, c'est-à-dire constituées uniquement par des réactions salines; accroissement qui peut porter cette force jusqu'à des valeurs voisines de 1^{volt} par élément (20^{Cal} à 25^{Cal}), c'est-à-dire notablement supérieure à celle d'un élément zinc-cadmium.

Un tel accroissement de force électromotrice est presque indépendant par sa valeur numérique de la nature spéciale de l'acide ou du sel qui concourt à la réaction de neutralisation; pourvu que ces corps ne se trouvent pas en présence d'un système où ils joueraient pour leur propre compte le rôle oxydable ou oxydant. Ce rapprochement numérique montre que *l'accroissement de la force électromotrice est attribuable en principe à une seule et même*

réaction d'oxydation; lorsqu'on a recours aux mêmes corps oxydables et oxydants, bien entendu.

L'accroissement de force électromotrice est surtout marqué, lorsqu'on le détermine par l'emploi des corps très oxydables mis en présence des alcalis, tels que le pyrogallol, le formol, le glucose.

Au contraire, le corps oxydant employé dans mes essais, c'est-à-dire l'eau oxygénée, n'a exercé qu'une influence beaucoup plus lente et plus atténuée. Parfois même l'addition de ce dernier corps, dans quelques expériences, a diminué un peu la force électromotrice développée antérieurement par le corps oxydable. Quoi qu'il en soit, lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une pile renfermant un corps oxydable de l'ordre des précédents, l'intensité voltaïque est accrue, et l'électrolyse extérieure devient par là plus manifeste et plus abondante.

J'ajouterai que, d'après mes mesures, *les piles ainsi constituées présentent, dans certains cas, une force électromotrice et une intensité presque constantes,* c'est-à-dire qui varient à peine dans la durée de quelques minutes, tant que la composition des liqueurs n'a pas subi de modification trop considérable : constance qui accuse la régularisation des réactions chimiques dans chaque élément de pile (*voir* p. 182, 183, 311, 313, 314, 316). Ces piles, fondées sur des réactions complexes, se rapprochent par là des piles à force électromotrice constante, telles que l'élément Daniell; résultat attribuable à l'action dépolarisante du pyrogallol, ou corps analogue, qui absorbe l'oxygène.

D'après l'ensemble des résultats qui viennent d'être exposés, si l'on veut réaliser des éléments de pile susceptibles de produire des phénomènes observables dans l'économie vivante, il convient d'observer un certain nombre de conditions que je vais résumer en fait, telles que je les ai constatées; puis j'essaierai d'en concevoir le mécanisme et la coordination.

En premier lieu, on doit établir les éléments fondamentaux des piles avec des composants susceptibles de développer à la fois une force électromotrice suffisamment grande et un débit électrolytique extérieur continu.

La première condition ne suffit que difficilement, à elle seule, pour constituer une pile fournissant un débit électrolytique extérieur manifeste; ainsi qu'il résulte de l'étude des piles fondées uniquement sur des réactions de neutralisation. Il est, je le répète, le plus souvent nécessaire d'y adjoindre certaines réactions d'oxydation et de réduction.

Pour pénétrer plus avant dans l'intelligence des phénomènes, essayons de comparer d'une façon plus précise les piles constituées par l'action réciproque de deux nouvelles salines liquides avec les piles constituées par la réaction d'un acide sur un métal : par exemple l'acide sulfurique agissant sur le zinc, action qui dissout du zinc en dégageant de l'hydrogène; ou bien par l'action d'un sel métallique sur un autre métal : par exemple le sulfate de cuivre sur du zinc (pile de Daniell), action qui dissout du zinc à un pôle et précipite du cuivre à l'autre pôle.

Dans les piles de ce dernier genre, les plus étudiées jusqu'à ce jour, — que ces piles soient réalisées avec ou sans vases poreux interposés entre deux dissolutions, — l'énergie voltaïque est fournie d'une manière continue et tire sa source principale des énergies chimiques; l'énergie voltaïque et les énergies chimiques résidant sur les mêmes surfaces, qui sont celles des pôles, la force électromotrice étant d'ailleurs mesurée aux pôles eux-mêmes. Ainsi le siège des deux ordres d'énergies est le même.

Dans les piles nouvelles constituées par la réaction de deux liquides salins, — par exemple par la réaction de l'acide sulfurique sur la soude, — l'énergie voltaïque est fournie de même d'une manière continue et empruntée pour une fraction plus ou moins considérable aux énergies chimiques. Mais, cette fois, le lieu où les deux ordres

d'énergies se manifestent est différente : je veux dire que *la force électromotrice a pour mesure,* comme dans les piles à métaux, *la différence de potentiel électrique mesurée entre les deux pôles de platine ;* tandis que l'*énergie chimique se développe au point où l'acide entre en contact avec la base,* point défini très nettement dans les piles à siphon, où la dissolution de l'acide s'écoule d'une façon continue dans la dissolution de la base (à la condition, bien entendu, d'agiter continuellement le liquide, pour éviter qu'il ne s'y produise des zones douées d'une composition différente). Ce lieu de réaction est également défini, quoique d'une façon plus vague, dans les piles à vase poreux, où le contact s'opère dans l'épaisseur et à la surface du vase poreux, et non sur les pôles de platine. Les fractions de liquide neutralisées se diffusent ensuite peu à peu, de part et d'autre, dans l'intérieur des deux vases constitutifs de l'élément de pile ; cette diffusion s'opérant spontanément lorsque le circuit est ouvert, ou bien étant modifiée dans sa marche sous une influence électrique, lorsque le circuit est fermé. En principe, on pourrait envisager l'épaisseur du vase poreux comme remplie par trois couches liquides concentriques : une couche intérieure, alcaline ; une couche extérieure, acide, et une couche intermédiaire, remplie par le sel alcalin. Mais cette conception représente plutôt le phénomène envisagé en bloc que la distribution véritable, et probablement très complexe, des liquides dans l'intérieur du vase poreux.

A cette définition différente des piles à métaux et des piles résultant de la réaction de deux liquides répondent des conséquences fort importantes.

Dans une pile à métaux, l'attaque du métal, c'est-à-dire la réaction chimique, est plus ou moins subordonnée, parfois même complètement, à la fermeture du circuit. C'est ainsi que le zinc amalgamé n'est pas attaqué par l'acide sulfurique en circuit ouvert : c'est donc alors le

courant qui règle en définitive l'action chimique. S'il y a polarisation notamment, l'action chimique diminue et finit par s'annuler.

Dans les piles formées par l'acide sulfurique et la soude, l'action chimique se développe au contraire d'une façon indépendante du courant électrique, tant que le circuit est ouvert; bien qu'il y ait toujours coexistence des deux actions chimique et électrique au point même où l'acide et la soude arrivent en contact. Lorsqu'on opère à circuit fermé, l'action chimique est sans doute influencée par l'existence du courant, mais ce dernier lui est, en définitive, subordonné; de telle façon que d'une part l'action chimique continue, même s'il y a polarisation des électrodes. Cependant, dans de semblables piles, l'action chimique peut être entravée, soit par la variation de perméabilité du vase poreux, la marche de l'endosmose étant amoindrie, en raison de la formation du sulfate de soude dans l'épaisseur de ce vase; soit, et plus généralement, par toute cause qui tend à ralentir le contact de la liqueur acide avec la liqueur basique. Or, dès que l'action chimique sera ainsi diminuée, l'action électrique le sera corrélativement, et, par suite, il y aura diminution de la force électromotrice et diminution de l'intensité. Cette double diminution pourra donc survenir par l'effet de deux causes très différentes, savoir : l'une résultant de l'accumulation sur les électrodes des produits de la réaction, susceptibles de donner lieu aux phénomènes de polarisation; l'autre cause résultant de l'insuffisance du débit chimique. La quantité que les physiciens désignent sous le nom de *résistance intérieure de la pile* sera, en définitive, la résultante du concours de ces deux causes, polarisation et insuffisance de débit chimique.

Examinons maintenant certaines conséquences qui résultent de ces faits dans le fonctionnement des piles; je

veux parler de l'épuisement de la pile et du rétablissement progressif de sa force électromotrice.

Dans une pile non polarisable, telle que l'élément Daniell, la pile ne s'épuise pas et fonctionne, tant que les surfaces métalliques, d'une part, les solutions salines, d'autre part, subsistent en proportion suffisante.

Mais il en est autrement dans la plupart des piles à métaux oxydables, lesquelles ne tardent pas à se polariser pendant le cours de la fermeture du circuit, par le fait même de leur fonctionnement : les gaz et les produits divers de l'électrolyse s'accumulent à la surface des pôles. Cependant, si l'on rouvre le circuit, les derniers produits, s'ils sont gazeux ou solubles, se dissipent peu à peu par diffusion ; de telle sorte qu'au bout d'un certain temps, s'il ne s'est formé sur les électrodes aucun produit insoluble, la pile est dépolarisée, c'est-à-dire qu'elle a repris sa force électromotrice et son intensité première. Du moins il en sera ainsi tant que la formation des produits de cette électrolyse intérieure n'aura pas modifié trop profondément la composition initiale du système.

Les piles constituées par le mélange de deux liquides, tels que l'acide sulfurique et la soude, avec pôles de platine, sont également susceptibles de polarisation ; à moins que l'on ne fasse disparaître les produits d'électrolyse intérieure, l'oxygène spécialement, par l'intervention d'agents convenables tels que le pyrogallol, le formol, etc. En effet, si on les dépolarise par ce procédé, la force électromotrice et l'intensité tendent à demeurer constantes, comme le montrent mes expériences (p. 311, 314, 316). Mais, si l'on n'emploie pas ces moyens de dépolarisation, les piles à réaction saline se polarisent rapidement lorsque le circuit est fermé.

Leur intensité et leur force électromotrice peuvent diminuer également, je le répète, par une autre cause, qui n'intervient pas, au début du moins, dans la pile de Daniell :



je veux dire en raison de l'insuffisance de l'action chimique pour compenser les pertes d'électricité résultant de la fermeture du circuit, avec ou sans électrolyse extérieure. En effet, cette action chimique est très faible, lorsqu'elle est transmise par l'intermédiaire du vase poreux; elle tend même à diminuer, par suite de la formation, dans l'épaisseur de ce vase, d'une couche liquide renfermant un sel alcalin, lequel tend à empêcher ou tout au moins ralentir les contacts entre l'acide du vase extérieur et la base du vase poreux. Ajoutons enfin que la quantité d'énergie chimique transformée en énergie voltaïque, dans les piles actuelles, pendant le cours d'un temps donné, est très faible, d'après les déterminations consignées dans mes Mémoires.

En raison de ces circonstances, l'une physico-chimique : polarisation; l'autre purement chimique : insuffisance des quantités de matières qui entrent à chaque instant en réaction, les piles actuelles voient diminuer rapidement leur force électromotrice et leur intensité, pendant la période de fermeture du circuit.

Mais, si l'on ouvre le circuit, les effets attribuables à la polarisation des électrodes diminuent peu à peu, pour les mêmes motifs que dans les piles à métaux oxydables. Par suite, la pile reprend, au bout d'un certain temps, sa force électromotrice et son intensité, ainsi que j'en ai montré de nombreux exemples (p. 179 et suiv., 311, 313, etc.).

Observons cependant que ce retour s'effectue plus difficilement et moins complètement dans les piles actuelles que dans les piles à métaux. Il s'effectuera d'autant moins complètement que l'intervalle de temps écoulé sera plus considérable; attendu que le passage de l'acide et de la base et, par suite, leur neutralisation tendent à s'effectuer incessamment à travers le vase poreux : de telle sorte que la composition même des deux liqueurs finit par être

altérée profondément, même à circuit ouvert. Le vase intérieur finit même par acquérir une réaction acide.

De même la formation inhibitive du sel alcalin dans l'épaisseur des parois du vase poreux s'accroît sans cesse. Cette formation tend à ralentir le mélange de l'acide et de la base durant l'action chimique, et par suite l'action électrique qui en découle; j'y reviens encore pour rappeler que la formation du sel alcalin agit alors à la façon d'un accroissement apparent de la résistance intérieure des systèmes. Il convient d'ajouter que cette cause spéciale de ralentissement est subordonnée aux phénomènes résultant de l'endosmose des trois liquides mis en jeu : liqueur acide, liqueur alcaline et liqueur saline, résultant de la combinaison des deux premières.

On voit que ces dernières influences sont complexes et dépendent, en partie, de la nature du vase poreux : c'est par leur intervention, c'est-à-dire par les inégalités résultant de l'imbibition progressive et des échanges résultants, que s'explique la lenteur avec laquelle certains systèmes, par exemple les dissolutions de chlorure de sodium à deux concentrations inégales, constituant des éléments avec vases poreux, atteignent à circuit ouvert, bien entendu, la limite de la force électromotrice maxima qui les caractérise (p. 172, 173, 175, etc.).

Lorsque les éléments des piles, constitués par deux liquides salins, ne comportent pas de vases poreux, les considérations propres à ces derniers ne sont plus évidemment applicables; mais ces piles demeurent éminemment polarisables.

Quand la communication se fait par voie de siphons, il est nécessaire pour donner à ces siphons une section suffisante pour prévenir les effets spéciaux attribuables à la capillarité. Enfin, il est indispensable d'agiter continuellement pour établir l'homogénéité des liqueurs : ce qui assure la bonne définition de la force électromo-

trice (p. 180). Autrement on aurait affaire à des mélanges progressifs et à des résultantes extrêmement compliquées.

Ces faits étant rappelés, essayons d'analyser les conditions spéciales qui président au débit électrolytique extérieur d'une pile. Ce débit dépend de deux conditions fondamentales, savoir : l'énergie fournie dans un temps donné par les réactions accomplies dans l'intérieur de la pile, réactions qui sont surtout d'ordre chimique; et l'énergie perdue dans un temps donné, par suite des électrolyses extérieures et de diverses autres circonstances, étrangères à l'électrolyse.

Or l'énergie fournie au dehors, dans un temps donné, est déterminée à la fois par la vitesse relative des réactions chimiques intérieures et par la grandeur des résistances intérieures, qui tendent à transformer en chaleur sensible une portion de l'énergie dérivée desdites réactions : résistances rendues très considérables par la polarisation. Quant aux résistances extérieures, si l'on se borne à celles du voltamètre à eau acidulée, elles peuvent être regardées comme négligeables, en raison de la grandeur des résistances intérieures de la pile.

Cependant une portion du débit électrolytique extérieur observable dans le voltamètre peut être dissimulée par l'effet de la diffusion des corps produits, les gaz se dissipant lentement dans l'atmosphère extérieure et les corps solubles tendant, au bout d'un certain temps, à se répartir uniformément au sein des liquides du voltamètre. L'effet relatif aux gaz devient plus sensible, si l'on diminue la pression. J'ai déterminé avec soin les limites d'intensité voltaïque qui répondent aux limites d'un dégagement visible d'hydrogène dans le voltamètre à acide sulfurique étendu seul, ou additionné de pyrogallol. Ces limites sont, bien entendu, indépendantes de la nature chimique des piles employées.

Elles ne dépendent pas seulement de la conductibilité des liquides et de la polarisation. En effet, dans le cas où

la vitesse des réactions chimiques intérieures tombe au-dessous d'une certaine limite, on conçoit que l'électrolyse extérieure puisse devenir insensible.

Attachons-nous donc spécialement aux réactions chimiques intérieures de la pile et cherchons à en analyser la marche. Tout d'abord, il est clair que l'on ne doit guère tenir compte que des réactions constitutives de la chaîne électrolytique qui produit la force électromotrice : accroître la vitesse de ces réactions, c'est accroître le débit. Or la vitesse de ces réactions est réglée par trois circonstances : l'une d'ordre purement chimique et théorique, l'autre d'ordre électrolytique, et la troisième d'ordre purement physique, et accidentelle en quelque sorte.

(*a*) En premier lieu, on doit envisager la vitesse moléculaire des réactions dans les systèmes homogènes, constitués par la réunion des corps composants. Tels sont :

1° L'acide et la base dissous, par exemple dans les piles fondées sur la neutralisation ; or celle-ci s'accomplit en une durée presque inappréciable, à partir du moment où le mélange des liqueurs est devenu homogène ;

2° Le corps oxydable et le corps oxydant, tous deux dissous : leur action réciproque (lorsqu'elle est étudiée en dehors de la pile) exige, au contraire, un temps sensible, même dans un mélange parfaitement homogène, ainsi qu'il résulte de nombreuses expériences faites sur cette question.

(*b*) En second lieu intervient la vitesse relative avec laquelle les ions et les électrolytes cheminent au sein des liquides constitutifs d'un élément de pile.

(*c*) En troisième lieu, on doit tenir compte de la vitesse avec laquelle les composants du système traversent de part et d'autre la paroi du vase poreux qui les sépare, ou tout autre milieu intermédiaire. Cette vitesse joue un rôle capital, au point de vue pratique, dans le débit électrolytique extérieur.

Ces différentes vitesses varient avec la nature des composants et des produits de la réaction, et elles sont toutes influencées par le passage du courant électrique de la pile.

Ce n'est pas tout : nous savons d'une manière générale que, lorsqu'on augmente la quantité de chaleur qui accompagne une réaction donnée, par exemple en y faisant concourir une réaction auxiliaire, la vitesse moléculaire de la réaction principale tend à être augmentée. Or c'est là une circonstance qui intervient dans nos piles : notamment lorsqu'on emploie un corps capable à la fois de s'unir aux alcalis, tel que le pyrogallol, et d'être oxydé par l'oxygène, sous l'influence même de cette combinaison.

C'est là assurément l'une des raisons qui tendent à rendre manifeste le débit électrolytique extérieur des piles, où l'on fait concourir un semblable composé avec une réaction de neutralisation; spécialement lorsque le pyrogallol est placé au même pôle intérieur qu'un alcali préexistant, ou bien susceptible de se former par la réaction elle-même. Cette circonstance mérite d'autant plus d'appeler l'attention que, parmi les deux réactions dont la liaison concourt ici, la moins efficace est la réaction de neutralisation, qui est moléculairement à peu près instantanée; tandis que la plus efficace est la réaction d'oxydation, qui offre au contraire, en dehors de la pile, une vitesse moléculaire finie et mesurable. Mais, dans la pile, elle est probablement presque instantanée.

On voit par cette discussion que, dans l'analyse des conditions qui règlent la vitesse des réactions chimiques complexes accomplies à l'intérieur d'un élément des nouvelles piles, il est nécessaire d'envisager la nécessité d'un certain enchaînement entre les réactions déterminant une force électromotrice suffisamment efficace pour produire un débit électrolytique extérieur manifeste. Cet enchaînement est distinct d'une simple juxtaposition; il est facile à constater, si l'on observe la différence entre les actions

électrolytiques extérieures de deux piles constituées par deux systèmes salins différents, mais susceptibles de renfermer toutes deux du pyrogallol à l'un des pôles et de l'eau oxygénée au pôle opposé. Par exemple, l'une de ces piles sera constituée par du chlorure de sodium à deux états de concentration, tandis que l'autre pile est constituée par un acide opposé à une base, ou bien à un sel. Ces deux piles peuvent être formées d'un nombre d'éléments tel qu'elles possèdent la même force électromotrice. Cependant, la première ne produit pas un débit extérieur capable de décomposer l'eau acidulée, tandis que la seconde effectue aisément cette décomposition, ce qui s'explique parce que l'intensité voltaïque dans les deux systèmes est extrêmement différente.

Même observation, si l'on compare deux piles renfermant toutes deux du pyrogallol et de l'eau oxygénée, associés au sein d'un même dissolvant, susceptible de rendre les liquides bons conducteurs. Ce sera, par exemple, dans l'une des piles une dissolution de chlorure de sodium, ou bien un acide identique dans les deux vases constitutifs de chaque élément, tandis que dans l'autre pile ce sera de la soude, laquelle d'ailleurs est moins bonne conductrice que les acides minéraux étendus. Or, d'après les observations de la page 248, une semblable pile ne produit que peu ou point d'électrolyse visible dans le cas du chlorure de sodium; elle n'en produit qu'à la limite dans le cas de l'acide; tandis que la pile renfermant de la soude ou de l'ammoniaque comme dissolvant commun, développe aisément le phénomène fondamental d'une électrolyse visible (p. 252 et 253). Il y a là quelque chose d'analogue à une réaction amorcée par une autre, la présence de l'alcali déterminant l'oxydation du pyrogallol.

On peut rendre compte de cet accroissement d'activité, si l'on observe que, dans les piles les plus efficaces, intervient la réaction propre du pyrogallol sur l'alcali,

préexistant dans la dernière pile, ou susceptible de se former par électrolyse dans les deux autres. Cette action tend, en outre, à activer l'absorption de l'oxygène électrolytique intérieur; elle opère ici par réciprocité avec celle qui développe une diminution de la force électromotrice nécessaire pour décomposer l'eau du voltamètre extérieur, renfermant du pyrogallol en dissolution.

Ce n'est pas tout : l'efficacité de semblables piles devient plus grande, c'est-à-dire que les produits sont plus abondants et engendrés avec une force électromotrice moindre, lorsqu'on fait concourir avec l'action du pyrogallol celle de l'eau oxygénée.

Observons enfin que, dans de semblables enchaînements de réactions, l'efficacité chimique sera accrue en raison de l'addition de la chaleur produite par l'action du pyrogallol sur l'alcali d'une part; et, d'autre part, en raison de la chaleur due à la décomposition exothermique qui sépare l'oxygène de l'eau oxygénée.

D'après ces observations, le débit électrolytique extérieur, constaté dans les piles où interviennent les corps oxydables mis en œuvre au cours de la présente étude, ce débit, dis-je, est surtout attribuable à l'énergie résultant de l'oxydation du pyrogallol intérieur, activée d'ailleurs par l'influence voltaïque.

Précisons l'énergie additionnelle, correspondant à chacun de ces procédés d'oxydation. Dans le cas où il s'agit uniquement de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau, les déterminations expérimentales que j'ai présentées montrent que l'accroissement de la force électromotrice, constaté pour un élément de pile, équivaut à 8^{Cal} ou 10^{Cal} environ (ce Volume, p. 224). Comme la mise en liberté d'un atome d'oxygène par la décomposition de l'eau exige $34^{Cal},5$, il résulte des chiffres ci-dessus que l'intervention seule du pyrogallol dans le circuit voltaïque est susceptible de fournir à chaque élément de pile une

énergie continue équivalente de $42^{Cal},5$ à $44^{Cal},5$ environ ([1]). En comparant ce chiffre aux 50^{Cal} ou 60^{Cal} produites par l'oxydation directe du pyrogallol (p. 222), l'écart est assez faible pour être attribuable à quelque réaction secondaire; ou même, plus simplement, à ce que les 8^{Cal} ou 10^{Cal} indiquées plus haut ont été évaluées en admettant que la force électromotrice dans les éléments dont il s'agit résulterait de l'addition pure et simple des deux réactions qui concourent à la développer, — réaction saline et réaction oxydante, — ce qui n'est pas tout à fait exact.

Faisons un calcul semblable pour les piles où l'eau oxygénée concourt avec le pyrogallol. Je rappellerai que,

---

([1]) Pour compléter l'analyse des phénomènes thermochimiques attribuables à l'intervention du pyrogallol, il est nécessaire de tenir compte de ses réactions chimiques immédiates sur les liqueurs, auxquelles on mélange sa dissolution. En effet, dans certains des éléments de pile mis en œuvre, le pyrogallol a été ajouté d'abord au pôle négatif, dans la dissolution d'un sel neutre (chlorure de sodium, acétate de soude, etc.); tandis que, dans d'autres éléments, on a mélangé la dissolution du pyrogallol avec une liqueur alcaline, telle que la soude ou l'ammoniaque. Ce dernier mélange ayant eu lieu au préalable, la chaleur qu'il a dégagée (soit $6^{Cal},4$ pour $NaOH + C^6H^6O^3$, ou $4^{Cal},6$ pour 1 seul équivalent de $NaOH$, lorsque $C^6H^6O^3$ est en présence de $3\,NaOH$, c'est-à-dire d'un grand excès d'alcali) n'intervient évidemment pas dans le calcul de l'énergie fournie au courant voltaïque; cette énergie étant corrélative seulement des réactions consécutives qui ont lieu dans le circuit, au cours de l'entretien du courant.

L'effet contraire même est réalisé, dans le cas où l'un des pôles est occupé par un acide, opposé à un alcali placé à l'autre pôle. En effet, dans les cas de ce genre, l'intervention du pyrogallol, préalablement combiné avec la soude, a pour effet de diminuer la chaleur qui sera dégagée, au sein du circuit même, par l'union progressive de cette base avec les acides sulfurique, chlorhydrique, lactique, placés au pôle opposé; la grandeur de cette diminution étant représentée par les chiffres ci-dessus. Cependant, dans de semblables cas, l'expérience a montré que l'accroissement de la force électromotrice de la pile, sous l'influence intérieure du pyrogallol, ainsi que celui du débit électrolytique extérieur à la pile, se manifestent à peu près comme dans les cas où il n'y avait pas d'acide libre (sel de soude opposé à la soude libre).

d'après les observations, dans chaque élément d'une pile de ce genre, l'énergie additionnelle, attribuable à l'intervention de l'eau oxygénée, varie entre des limites considérables. Son accroissement maximum équivalait, dans mes essais, à 12^{Cal} environ; mais il a été souvent beaucoup moindre et parfois nul (p. 264, 265, 297, 306). Parfois même, la force électromotrice de l'élément a été un peu diminuée par l'adjonction de l'eau oxygénée, ainsi que j'en ai cité plusieurs exemples (p. 263, 267, 294, 296). L'oxygène qui intervient ici peut d'ailleurs provenir de deux origines différentes : l'électrolyse proprement dite de l'eau oxygénée, laquelle consomme pour la séparation d'un atome d'oxygène $\frac{47,3}{2} = 23^{Cal},6$ au lieu de $34^{Cal},5$; dans ce cas, l'oxydation du pyrogallol aurait donc apporté au maximum $35^{Cal},6$ environ, si l'oxygène qui la produit avait une semblable origine. Mais il est plus vraisemblable de supposer que cet oxygène résulte de la simple décomposition de l'eau oxygénée, sans séparation d'hydrogène, laquelle décomposition dégage $+ 21^{Cal},7$, addition susceptible de porter vers 72^{Cal} à 82^{Cal} la chaleur de la réaction subie par le pyrogallol. Il devrait en résulter un accroissement de la force électromotrice fort supérieur à celui qui a été constaté.

De là résulte cette conclusion que l'énergie, provenant de la réaction propre de l'oxygène dérivé de la décomposition simple de l'eau oxygénée, ne s'ajoute pas purement et simplement, dans chaque élément, à l'énergie des réactions voltaïques : soit qu'elle n'intervienne que pour une fraction dans la production de cette dernière énergie; soit que l'oxydation du pyrogallol ne fournisse pas alors les mêmes produits. Cependant, les expériences montrent que l'intensité du débit électrolytique extérieur à la pile est, en général, accrue par l'intervention intérieure de l'eau oxygénée, même quand la force électromotrice des

éléments n'a pas été augmentée par l'addition de cette substance aux piles qui renfermaient déjà du pyrogallol.

On voit par là comment interviennent certaines actions, réputées secondaires par rapport aux réactions directes des piles; surtout si, comme dans le cas actuel, les réactions secondaires résultent du jeu même des réactions directes.

En définitive, c'est l'ensemble de ces réactions qui concourt à la production de la force électromotrice et, par conséquent, du courant; ainsi que j'ai eu l'occasion de l'établir lors de mes recherches sur la force électromotrice minima nécessaire pour développer une électrolyse sensible ([1]).

Ce qui achève de démontrer cette interprétation, c'est le fait constaté que les agents secondaires, tels que le pyrogallol et l'eau oxygénée, ne sont pas susceptibles de donner naissance à une électrolyse extérieure directe et appréciable, par leur simple opposition, lorsque l'on se borne à les introduire à l'intérieur d'une pile formée par un même corps pris à deux états de dilution différents, tel que le chlorure de sodium (p. 271).

En tout cas, il y a là des distinctions essentielles, qui n'ont guère été faites jusqu'ici : elles sont susceptibles de jouer un rôle important dans les actions électrolytiques applicables aux réactions de la Chimie organique et aux phénomènes physiologiques, phénomènes où concourent précisément des composés non susceptibles d'électrolyse directe, tels que l'hémoglobine et divers principes susceptibles d'absorber presque immédiatement l'oxygène libre.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII, p. 98.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES HYDRURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM ;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Dans des recherches sur l'amalgame d'ammonium ([1]) nous avons eu besoin de préparer les hydrures de sodium et de potassium dont l'existence a été mentionnée par Gay-Lussac et Thénard ([2]) et qui ont été étudiés plus tard par MM. Troost et Hautefeuille ([3]).

Nous avons donc répété les intéressantes expériences de ces savants, qui ont établi qu'en faisant passer un courant d'hydrogène pur sur du sodium, maintenu à la température constante de 350°, il se formait un hydrure Na^2H d'apparence métallique et comparable à l'hydrure de palladium. La solubilité de l'hydrogène dans le sodium est vraisemblable, mais, en réalité, le phénomène est plus complexe. Si l'on maintient du sodium dans un tube en U en verre, à la température de 320°, au moyen d'un bain d'alliage de Darcet, on reconnaît que, à la longue, en même temps que l'hydrogène se dissout dans le sodium, il se forme un composé transparent cristallisé, provenant de la combinaison du sodium et de l'hydrogène.

Ce nouveau composé est semblable à l'hydrure de calcium cristallisé que nous avons décrit précédemment ([4]).

([1]) H. MOISSAN, *Étude de l'amalgame d'ammonium* (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 803).

([2]) GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches physico-chimiques*, t. I, 1811, p. 176.

([3]) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, 1874, p. 273).

([4]) H. MOISSAN, *Recherches sur le calcium et ses composés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XVIII, 1899, p. 289).

De même, le potassium, maintenu pendant plusieurs heures dans une atmosphère d'hydrogène rigoureusement sec, à la température de 350°, ne tarde pas à se recouvrir d'une couche transparente et cristalline d'un hydrure au travers de laquelle on aperçoit la surface brillante du métal non attaqué. Cet hydrure peut être séparé de l'excès de métal par un épuisement au moyen du gaz ammoniac liquéfié, bien exempt de toute trace d'humidité. Le métal alcalin est dissout à l'état de métal-ammonium et il reste une matière blanche, légère, qui, chauffée dans le vide, se décompose en hydrogène et en sodium.

Cette matière blanche, lorsqu'elle est en poudre fine, prend feu au contact de l'air ou de l'acide carbonique. Elle s'enflamme à une température très peu élevée dans le chlore ou dans l'oxygène. Elle est très hygroscopique et se décompose violemment en présence de l'eau en produisant de la soude et de l'hydrogène.

Nous avons cherché tout d'abord à préparer ces composés en variant le temps de l'expérience et la température.

HYDRURE DE POTASSIUM.

Préparation. — Nous avons opéré avec du potassium, sous forme de fils métalliques, maintenu dans une petite nacelle de fer.

Cette nacelle était disposée dans un tube horizontal en verre de Bohême, traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. En employant un appareil à hydrogène continu de Deville, il était facile de maintenir dans un tube de verre un courant gazeux sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Cet hydrogène préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu, exempt d'arsenic sur du zinc laminé, était purifié par son passage sur du cuivre porté au rouge. Il était desséché ensuite avec le plus grand soin par de la potasse

fondue, puis au moyen de fils de sodium tassés et bien brillants.

L'appareil était formé de tubes de verre et de tubes de plomb; tous les joints de caoutchouc étaient recouverts de gomme laque.

Dans la plupart de nos expériences, nous avons utilisé l'hydrogène provenant de la décomposition électrique de l'eau rendue alcaline.

Pour répéter les expériences de MM. Troost et Hautefeuille nous avons fait passer le courant d'hydrogène sec sur du potassium à une température voisine de 350° au moyen du mercure maintenu à l'ébullition, dans une bouteille de fer.

Dans ces conditions, la formation de l'hydrure de potassium est très lente.

Après 8 à 10 heures de chauffe il s'est formé, à l'une des extrémités de la nacelle (celle qui est opposée à l'entrée du gaz hydrogène froid dans le tube), une petite houppe de cristaux blancs enchevêtrés ayant l'apparence de filaments de coton. Dans ces conditions il n'a pas distillé de vapeur métallique et le verre n'est pas attaqué.

Si l'on répète la même expérience vers 440°, à la température d'ébullition du soufre, une petite quantité de potassium métallique vient se condenser dans la partie froide du tube, et, de chaque côté de la nacelle, il se forme un mince anneau de métal et un anneau blanc d'hydrure. Le verre est alors attaqué par la vapeur de potassium.

Nous avons préféré, pour obtenir l'hydrure de potassium, chauffer doucement, sur une feuille d'amiante, le tube de verre renfermant la nacelle à une température de 340°, prise à la pince thermo-électrique de telle façon que la partie inférieure du tube soit seule portée à cette température.

Dans ces conditions l'hydrure se forme assez facilement et vient se condenser à la partie supérieure du tube, qui

se trouve à une température moins élevée. Cette disposition très simple réalise un ensemble de tubes chauds et froids dans lesquels l'hydrure est condensé, à une température inférieure à celle de sa décomposition. De plus, la petite quantité d'hydrure dissocié fournit du potassium qui, se trouvant sur une paroi à 300°, en présence d'un grand excès d'hydrogène, régénère l'hydrure. On obtient ainsi un feutrage de fines aiguilles blanches qui, lorsque l'expérience est bien conduite, ne contiennent pas de potassium libre. Les cristaux sont un peu plus gros et moins altérables que ceux qui sont préparés par condensation de l'hydrure sous forme d'un anneau placé au delà de la nacelle.

Dès que l'expérience est terminée, on laisse refroidir l'appareil, tout en maintenant le courant d'hydrogène, puis on retire la nacelle contenant l'excès de potassium, et le tube de verre renfermant l'hydrure est scellé à ses deux extrémités.

Lorsque l'expérience est conduite avec lenteur, on obtient un lacis d'aiguilles brillantes parfaitement transparentes et pouvant atteindre 4^{mm} à 5^{mm} de longueur.

Si le métal alcalin contient une petite quantité d'huile de naphte, bien qu'il ait été passé à la filière, il se forme sur la paroi qui est la plus chaude, c'est-à-dire en face du dépôt d'hydrure, une légère couche de couleur marron. Cette substance est du carbone qui adhère légèrement au verre. Le tube dans lequel la préparation a été faite n'est pas attaqué.

Propriétés. — L'hydrure de potassium est un des corps les plus altérables que nous connaissions. Il fixe l'humidité de l'air avec une très grande rapidité, et se détruit aussitôt en dégageant de l'hydrogène et en formant de la potasse.

Il décompose l'eau froide, à la température ordinaire, sans incandescence, en produisant à son contact le bruit

d'un fer rouge, avec dégagement tumultueux de gaz hydrogène.

Il est insoluble dans l'essence de térébenthine, la benzine, l'éther et le sulfure de carbone. Il se dissout dans le potassium en fusion.

Sa densité est voisine de 0,80. Elle a été prise au moyen d'un mélange de benzine et d'essence de pétrole, en proportions telles que l'hydrure puisse se maintenir en suspension au milieu du mélange.

Chauffé avec précaution dans le vide, à une température inférieure au rouge sombre, il se dédouble en potassium et en hydrogène. Cette propriété, comme nous le verrons plus loin, a servi à en établir la composition. Si l'on élève lentement la température, ce composé se dissocie et, dans la partie froide, il se reproduit un anneau blanc d'hydrure à côté d'un mince anneau de potassium métallique.

Au contact du fluor, à froid, il prend feu immédiatement, et la chaleur dégagée dès le début de la combinaison est telle que le restant de l'hydrure est décomposé violemment, l'hydrogène se combinant de suite au fluor et le potassium brûlant ensuite avec plus de lenteur dans l'excès de gaz fluor.

Projeté dans une atmosphère de chlore, il devient de suite incandescent et donne de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium.

L'hydrure de potassium prend feu dans l'oxygène sec à la température ordinaire, avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme de la potasse hydratée et il distille une petite quantité d'eau. Son maniement à l'air est très difficile et il prend feu dès qu'on cherche à le sortir du tube dans lequel il a été préparé.

En présence du soufre fondu, la décomposition se fait de même avec incandescence. On recueille du sulfure de potassium et de l'hydrogène sulfuré.

Très légèrement chauffé dans un courant d'acide carbonique, l'hydrure réagit avec incandescence. Dans l'hydrogène sulfuré, à température peu élevée, il fournit de même, avec incandescence, du sulfure de potassium et un dégagement d'hydrogène.

Mélangé à l'oxyde de cuivre ou à l'oxyde de plomb et légèrement chauffé, il réduit ces oxydes et met le métal, plomb ou cuivre, en liberté.

Dans le gaz ammoniac liquéfié, à la pression ordinaire, l'hydrure de potassium ne fournit pas de combinaison. Au contraire, en tube scellé, il donne avec l'ammoniac liquide, à froid, une combinaison soluble dans un excès d'ammoniac; chauffé vers 400°, dans un courant de gaz ammoniac, il fournit l'amidure de potassium.

Analyse. — L'analyse de l'hydrure de potassium a été faite de deux façons différentes.

Nous avons placé un poids déterminé de cet hydrure dans un tube de verre de Bohême mis en communication avec une trompe à mercure. L'hydrure de potassium est stable dans ces conditions à la température ordinaire, mais, dès qu'on chauffe légèrement, il se dédouble en potassium et en hydrogène. Le gaz hydrogène est recueilli, puis mesuré dans une éprouvette pleine de mercure. Le potassium condensé dans le tube est mis ensuite en contact avec de l'eau. Le métal fournit un volume de gaz qui, ramené à 0° et à 760^{mm}, est à peu près égal au volume d'hydrogène dégagé sous l'action de la chaleur.

Cette première expérience indique que la composition de cet hydrure répond à la formule KH. Nous ajouterons qu'au moyen d'analyses eudiométriques nous nous sommes assuré de la pureté du gaz hydrogène ainsi préparé.

Les analyses 1, 2 et 3 ont été faites en décomposant dans le vide une petite quantité d'hydrure par la chaleur. L'hydrogène est recueilli, puis mesuré; enfin son volume est ramené à 0° et à 760^{mm}. On laisse ensuite le potassium

s'oxyder lentement, en présence de l'air humide exempt d'acide carbonique; la potasse formée est ensuite dosée à l'état de chloroplatinate.

Ces nouvelles analyses répondent à la formule KH. Elles nous ont donné les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie pour KH.
Potassium.....	97,6	97,6	97,49	97,5
Hydrogène....	2,3	2,4	2,5	2,5

HYDRURE DE SODIUM.

Ainsi que nous le faisions remarquer précédemment, le sodium, de même que le potassium, peut se combiner à l'hydrogène pour donner un composé défini et cristallisé de formule NaH.

Cette combinaison peut être mise en évidence dans une expérience de cours en chauffant avec précaution du fil brillant de sodium disposé dans une petite nacelle de fer dans la partie courbe d'une éprouvette de verre remplie de gaz hydrogène bien sec. En élevant lentement la température du sodium et en la maintenant à 360°, on voit bientôt de petits cristaux blancs très légers venir se condenser au-dessus de la nacelle et former un lacis de fines aiguilles.

Cette expérience est assez délicate à réaliser, parce que la formation et la décomposition de l'hydrure de sodium se limitent mutuellement à la même température.

Si nous chauffons, par exemple, du sodium dans un courant d'hydrogène à 340°, température déterminée au moyen de la pince thermo-électrique, le métal ne tarde pas à se recouvrir d'une couche transparente d'hydrure, mais le produit ne se volatilise pas. Cependant, lorsque l'expérience dure une dizaine d'heures, sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique, on obtient un très léger anneau d'hydrure, ou bien une petite houppe de cristaux, à l'extrémité de la nacelle de fer qui contient

le métal alcalin. A cette température le verre n'est pas attaqué.

Si l'on répète cette expérience à 430°, température prise également à la pince thermo-électrique, l'hydrure de sodium se forme; mais, en même temps, le sodium se volatilise en assez grande quantité, l'attaque du verre se produit, et l'on voit l'intérieur du tube se recouvrir d'un enduit brun ou noir de silicium et de siliciures alcalins. Il se dépose aussi, en avant et en arrière de la nacelle, un sublimé blanc d'aiguilles très fines qui sont souillées par une petite quantité de métal alcalin.

Enfin, si l'on opère à 800°, dans un tube de fer, le sodium distille et il se forme dans la partie froide, en présence du sodium n'ayant plus qu'une faible tension de vapeur, un anneau blanc d'hydrure contenant le plus souvent du métal finement divisé.

Mais l'hydrure de sodium est soluble dans le sodium, de telle sorte que, si nous prenons le métal alcalin contenu dans les nacelles de fer qui ont été chauffées dans un courant d'hydrogène à 460° ou 430°, il sera possible de séparer cet hydrure de l'excès de sodium. Il suffit pour cela d'épuiser le contenu de la nacelle par de l'ammoniac liquéfié à la température de — 40°. Dans ces conditions, tout le métal alcalin est dissous sous forme de sodammonium, et il reste une substance blanche qui est lavée à l'éther sec, puis séchée à la trompe sans avoir le contact de l'air. Cette matière blanche, chauffée ensuite dans le vide, se dédouble en gaz hydrogène et en sodium. Ce n'est cependant pas un hydrure absolument pur. Malgré tous les soins apportés à cette manipulation, l'hydrure ainsi préparé renferme le plus souvent une petite quantité d'oxyde de sodium qui reste dans la nacelle après décomposition de l'hydrure par la chaleur.

Pour obtenir l'hydrure de sodium pur il faut condenser sa vapeur au moment même de sa formation. A cet effet nous prenons le même dispositif que pour préparer l'hy-

drure de potassium et nous plaçons des fils de sodium bien brillants dans une nacelle de fer au milieu d'un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène pur. Toutes ces manipulations doivent se faire dans l'acide carbonique parfaitement sec sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique.

Nous chauffons ensuite le tube de verre horizontal qui renferme le sodium sur une grille à gaz à + 370°, en ayant soin, comme nous l'avons fait dans la préparation de l'hydrure de potassium, de maintenir à une température un peu plus faible la partie supérieure du tube.

De plus, il est utile que l'hydrogène soit porté à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique.

Dans ces conditions, l'hydrure se condense au-dessus du sodium. Lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir l'appareil, la nacelle est retirée du tube de verre et ce dernier est scellé ensuite à chacune de ses extrémités. Chaque tube, ainsi préparé, servira à l'étude d'une propriété physique ou chimique, car il est très difficile de diviser ou de recueillir l'hydrure de sodium.

La préparation de cet hydrure est plus délicate que celle de l'hydrure de potassium.

Propriétés. — L'hydrure de sodium se présente en cristaux transparents, altérables par la plus petite trace d'eau. Tantôt ces cristaux ont la forme de filaments enchevêtrés, tantôt ils se présentent en prismes brillants à arêtes très nettes.

Dès que cet hydrure est au contact de l'air, chaque cristal attire l'humidité, dégage aussitôt de l'hydrogène et parfois s'enflamme sous l'influence de la chaleur produite dans cette réaction. Aussitôt que cette décomposition avec incandescence commence, tout l'hydrogène est brusquement chassé, les cristaux blancs laissent perler de petites gouttelettes brillantes de sodium qui brûlent

ensuite à l'air après le dédoublement rapide de l'hydrure.

Placé dans un tube de verre et chauffé dans le vide, cet hydrure, comme celui de potassium, se décompose en hydrogène et en sodium. Cette réaction se produit à une température assez basse pour que le tube de verre ne soit nullement attaqué.

L'hydrure de sodium est insoluble dans l'essence de térébenthine, dans le tétrachlorure de carbone, dans le sulfure de carbone et dans la benzine. Il se dissout, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, dans le sodium en fusion et dans l'amalgame de sodium.

Sa densité, déterminée au moyen d'un mélange de sulfure de carbone et d'essence de térébenthine, de façon que l'hydrure reste en suspension dans le mélange, a été trouvée voisine de 0,92.

Dans un courant de gaz fluor, l'hydrure de sodium devient de suite incandescent, avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Il se forme de l'acide fluorhydrique et du fluorure de sodium. La décomposition est tout aussi violente en présence du chlore sec. Aussitôt que l'hydrure tombe dans ce gaz, il se produit une lumière éblouissante, et le dégagement de chaleur est tel que tout le chlorure de sodium formé est volatilisé.

Au contraire, à —35° il n'attaque pas le chlore liquide. L'hydrure de sodium ne réagit ni sur le brome froid, ni sur le brome en ébullition. Chauffé dans la vapeur de brome, il se décompose avec incandescence. L'iode chauffé vers 100°, en présence de l'hydrure de sodium, produit aussi une violente incandescence et l'iodure qui se forme est fondu.

L'hydrure de sodium prend feu au contact de l'oxygène sec à la température de +230°. Il est absolument stable dans l'oxygène liquide.

Légèrement chauffé en présence de l'air, il s'enflamme.

Avec la vapeur de soufre, la réaction est violente : vive incandescence et volatilisation du sodium.

Le fluorure de plomb, légèrement chauffé, broyé avec l'hydrure de sodium, devient incandescent.

Les oxydants, tels que le chlorate de potassium fondu ou le peroxyde de sodium chauffé, décomposent avec violence l'hydrure de sodium. La réaction est explosive. Cet hydrure s'enflamme au contact de l'eau de chlore ou de l'eau de brome.

Les vapeurs d'hypoazotide à + 15° réagissent sur l'hydrure avec dégagement de chaleur et de lumière.

L'acide sulfurique concentré le décompose avec dépôt de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. Projeté dans l'acide nitrique fumant, il est oxydé avec incandescence. Il s'enflamme de même au contact d'une solution d'acide chlorhydrique.

Chauffé légèrement dans le gaz acide carbonique, il le décompose en mettant du carbone en liberté.

En présence d'un excès d'eau, une petite quantité d'hydrure se décompose instantanément, sans incandescence, en donnant de la soude et de l'eau

$$NaH + H^2O = NaOH + H^2.$$

Si nous chauffons entre 200° et 250° de l'hydrure de sodium, dans une cloche courbe en présence de gaz acide chlorhydrique, ce dernier est remplacé par un égal volume d'hydrogène en même temps qu'il se forme du chlorure de sodium

$$NaH + HCl = NaCl + H^2.$$

Analyse. — Nous avons établi la composition de l'hydrure de sodium par un très grand nombre d'expériences :

1° Un poids déterminé d'hydrure est placé dans un tube de verre, puis on fait le vide dans l'appareil au moyen d'une trompe à mercure.

On chauffe ensuite très doucement l'hydrure, qui se décompose en hydrogène et sodium, sans qu'il y ait attaque du tube de verre. L'hydrogène est recueilli, mesuré, analysé à l'eudiomètre, pour vérifier sa pureté et son volume, est ramené enfin à 0° et à 760^{mm}. Le sodium condensé dans le tube de verre est mis en contact avec de l'eau et fournit un volume d'hydrogène sensiblement égal au précédent, ce qui établit la formule NaH.

Par exemple, 0,0236 d'hydrure nous ont donné, dans le vide, $10^{cm^3},6$ d'hydrogène, et le sodium recueilli décomposé par l'eau nous a fourni $9^{cm^3},9$. La quantité théorique d'hydrogène pour NaH serait $10^{cm^3},9$ (1).

2° Un poids déterminé d'hydrure est chauffé dans le vide comme précédemment; l'hydrogène est recueilli et son poids est déduit de son volume:

Hydrure.	H en volume.	H pour 100 en poids.	Hydrogène pour 100 pour NaH en poids.
0,0158	6,8	3,8	4,16
0,0274	11,4	3,7	
0,0350	16,8	4,3	

3° Un poids quelconque d'hydrure est décomposé par la chaleur; l'hydrogène est recueilli, analysé, son volume ramené à 0° et à 760^{mm}, et la quantité de soude est titrée, puis dosée ensuite à l'état de sulfate de sodium.

	1.		2.		Théorie pour NaH.
		Pour 100.		Pour 100.	Pour 100.
Sodium	$0^{g},0404$	95,7	$0^{g},0235$	95,7	95,83
Hydrogène en volume.	$20^{cm^3},2$		$11^{cm^3},8$		
Hydrogène en poids..	$0^{g},0018$	4,2	$0^{g},00105$	4,2	4,16

(1) Dans cette analyse on trouve toujours un chiffre un peu faible pour le volume d'hydrogène produit par le sodium au contact de l'eau, parce que la nacelle de fer qui renferme l'hydrure retient une très petite quantité de sodium.

Conclusions. — Le sodium et le potassium peuvent se combiner à l'hydrogène et donner des hydrures cristallisés, de formules NaH et KH, ayant des propriétés réductrices très énergiques et solubles dans les métaux alcalins.

Ces hydrures sont instantanément décomposables par l'eau. Ils prennent feu à froid dans le fluor, dans le chlore et dans l'oxygène sec.

Ils se combinent avec incandescence à la vapeur de soufre, sont détruits par les acides avec un grand dégagement de chaleur et prennent feu spontanément dans l'acide carbonique humide en mettant du carbone en liberté. Ils sont plus facilement dissociables que l'hydrure de calcium CaH^2 que nous avons décrit précédemment.

Nous rappellerons que M. Henri Gautier vient de publier un intéressant travail sur l'hydrure de strontium qu'il a obtenu pur et cristallisé par l'union directe du strontium et de l'hydrogène, que de même M. Güntz a préparé l'hydrure de baryum.

L'existence de ces combinaisons nouvelles démontre donc que les métaux alcalins aussi bien que les métaux alcalino-terreux peuvent, par union directe, se combiner à l'hydrogène pour donner des hydrures parfaitement cristallisés, décomposables par l'eau, et plus ou moins dissociables par simple élévation de température. Ils forment une nouvelle série de composés curieux possédant des propriétés importantes qui peuvent intéresser les physiciens et les chimistes. Il est bien certain, par exemple, que, dans les phénomènes d'électrolyse des sels métalliques, ces composés peuvent se produire au pôle — et compliquer souvent les réactions.

ACTION D'UN OXYDE OU D'UN HYDRATE MÉTALLIQUE SUR LES SOLUTIONS DES SELS DES AUTRES MÉTAUX. SELS BASIQUES MIXTES;

PAR M. A. MAILHE.

INTRODUCTION.

Le déplacement réciproque des oxydes insolubles dans les dissolutions salines a préoccupé depuis longtemps les chimistes.

Gay-Lussac ([1]) a montré que les oxydes se déplacent mutuellement et que l'affinité des métaux pour l'oxygène n'entre pour rien dans le pouvoir précipitant d'un oxyde. L'affinité particulière d'un oxyde pour un acide aurait une influence limitée.

Persoz ([2]) indique en 1835 que le déplacement d'un oxyde par un oxyde est total, et qu'il y a rarement partage. Quelques années plus tard, H. Rose ayant repris la question a montré que, dans bien des cas, le phénomène pouvait ne pas se réduire à un simple déplacement. C'est ainsi qu'en opposant l'oxyde d'argent à diverses solutions métalliques il a obtenu fréquemment des oxydes mixtes.

En 1870, Landrin montre que dans les déplacements d'oxyde à oxyde il y a partage à équivalents exacts. Pétrieff, en 1883 ([3]), nie ces résultats et indique que les rapports entre les bases dissoutes ne peuvent pas être exprimés par des nombres simples.

Dans un travail dont les premiers résultats ont été communiqués au Congrès de l'Association française pour

([1]) *Annales de Chimie*, 30 nivôse an XII, t. XLIX, p. 21.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, 1835, t. LVIII, p. 140.

([3]) *Société chimique russe*, 26 août 1883.

l'avancement des Sciences ([1]), M. P. Sabatier reprit ce sujet et montra que tantôt on a un partage, tantôt un déplacement total très net. En opposant l'hydrate tétracuivrique aux solutions des sels neutres de cuivre ([2]), il a pu obtenir à l'état cristallisé les sels basiques du type tétracuivrique (sulfate, nitrate, bromure, hyposulfate, etc.). En opposant soit l'oxyde d'argent ([3]) aux solutions des sels de cuivre, soit l'hydrate de cuivre aux solutions des sels d'argent, M. P. Sabatier a montré qu'il n'y avait pas simple déplacement d'hydrate, ainsi que Rose l'avait indiqué, mais bien formation d'un sel basique tétracuivrique ou d'un sel basique mixte d'argent et de cuivre, selon les conditions de la réaction. Il a pensé que la formation de sels basiques mixtes ne serait pas bornée au cuivre et à l'argent. D'ailleurs M. André, en 1887 ([4]), avait préparé des sels analogues en fixant directement une ou plusieurs molécules d'un oxyde sur un sel neutre. Il avait ainsi obtenu les chlorures basiques mixtes de mercure et d'un métal alcalino-terreux $CaCl^2.2HgO.4H^2O$, isolé déjà par Klinger, $BaCl^2.HgO.6H^2O$, $SrCl^2.HgO.6H^2O$, et un chlorure basique mixte de manganèse et de cuivre.

Sur les conseils de M. P. Sabatier, j'ai entrepris l'étude de corps semblables pour l'oxyde mercurique, pour les hydrates de cuivre et de nickel. Dans de telles recherches, le microscope est un précieux auxiliaire; il permet de s'assurer si l'on a affaire à un composé unique ou à un corps mélangé de l'oxyde amorphe primitif.

L'exposé de mes expériences comprendra trois Parties :

1° Action de l'oxyde mercurique sur les solutions

([1]) Pau, 19 septembre 1892, t. I, p. 185.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 175.
([3]) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 211.
([4]) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 431 et 854.

aqueuses des sels métalliques. Sels basiques mixtes du mercure et des autres métaux;

2° Actions des hydrates de cuivre sur les solutions aqueuses des sels métalliques. Sels basiques mixtes du cuivre et des autres métaux;

3° Action de l'hydrate de nickel sur les solutions aqueuses de quelques sels métalliques.

J'ai exécuté ce travail dans le laboratoire de M. P. Sabatier, à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse. Que ce maître éminent daigne recevoir l'expression de ma vive reconnaissance pour les savants conseils et les encouragements qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

CHAPITRE I.

ACTION DE L'OXYDE MERCURIQUE SUR LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DES SELS MÉTALLIQUES. — SELS BASIQUES MIXTES DU MERCURE ET D'AUTRES MÉTAUX.

L'action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses des sels métalliques a été étudiée par Rose en 1859 (1) et par M. André en 1887 (2). Rose a annoncé que cet oxyde déplace simplement les oxydes dissous à l'état de chlorures et est sans action sur les sels oxygénés des mêmes métaux; seuls, les chlorures alcalins et alcalino-terreux ne sont pas modifiés par l'oxyde de mercure. M. André a obtenu, au contraire, des sels basiques mixtes résultant de la fixation d'une ou plusieurs molécules d'oxyde mercurique sur les chlorures alcalino-terreux.

J'ai repris le travail de Rose en l'étendant à un plus grand nombre de sels. Je décrirai successivement l'action

---

(1) *Poggendorf Annalen*, t. CVII, p. 278, et *Répertoire de Chimie pure*, 1859, p. 491.

(2) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 431 et 834.

de l'oxyde de mercure sur les solutions des sels des métaux qui suivent : cuivre, zinc, nickel, cobalt, manganèse, cadmium, plomb et fer. J'ai, pour chacun d'eux, étudié les chlorure, bromure, nitrate et sulfate. J'indiquerai ensuite les résultats obtenus avec quelques sels de bismuth, d'aluminium et d'uranium.

I. — Sels de cuivre.

1° *Chlorure de cuivre.* — L'oxyde de mercure encore humide précipite instantanément une poudre bleue amorphe, dans une solution de chlorure cuivrique. Elle est constituée non par un oxyde comme l'avait annoncé Rose, mais par un sel basique, le chlorure tétracuivrique $CuCl^2.3CuO.3H^2O$: Cu : 59-58,6; Cl : 16,8-16,9. Calculé : Cu, 59,41; Cl, 16,7.

L'oxyde jaune sec et l'oxyde rouge produisent le même résultat après plusieurs jours de contact. Tout le mercure passe en dissolution.

2° *Bromure de cuivre.* — Dans une solution de bromure de cuivre l'oxyde jaune précipite une poudre bleue en grains excessivement ténus; c'est un bromure mixte de mercure et de cuivre

$$2HgBr^2.CuBr^2.3CuO.H^2O.$$

Br : 39,7-39,9; CuO : 27,4-27,2; Hg : 33,1-33,8. Calculé : Br, 40; CuO, 26,4; Hg, 33,3.

Le mercure a été dosé dans tous les composés qui en contiennent à l'état de sulfure de mercure.

3° *Azotate de cuivre.* — Rose a annoncé que l'oxyde de mercure n'exerce aucune action à froid sur les sels des acides oxygénés. Or, en opposant à froid de l'oxyde jaune sec à une solution très concentrée de nitrate de cuivre, il s'y transforme peu à peu et au bout d'un temps très long

en une poudre bleue formée par des lamelles quadrangulaires. C'est un nitrate basique mixte de mercure et de cuivre de formule

$$(NO^3)^2Hg.CuO.5H^2O.$$

CuO : 17-16,9; Hg : 40,52-40,4; N^2O^6 : 24,1-24,2.
Calculé : CuO, 16,1; Hg, 40,7; N^2O^6, 25,2.

L'analyse de l'azotate a été faite par la méthode Dumas et par la méthode Henriet ([1]), qui consiste à transformer l'azotate en hydroxylamine au moyen de chlorure stanneux en excès et à doser cet excès par une solution titrée d'iode. Les résultats sont toujours trop faibles; mais à l'aide de Tables calculées par l'auteur et qu'il est facile de construire soi-même, on peut faire la correction et obtenir des résultats très rigoureux. Cette méthode est très expéditive et je l'ai toujours employée pour calculer l'azote des nitrates que j'ai analysés. Les nombres rapportés dans mes analyses sont ceux qui m'ont été fournis par l'expérience.

L'azotate mixte de cuivre et de mercure s'obtient plus facilement si l'on ajoute peu à peu de l'oxyde jaune humide à une solution très concentrée de nitrate cuivrique. Ce nitrate mixte est très facilement décomposable par l'eau avec mise en liberté d'oxyde de mercure. Il ne peut donc pas être lavé. De plus, cette facile décomposition indique qu'il ne pourra se produire que dans des dissolutions assez concentrées. Les meilleures sont celles qui proviennent de la liquéfaction du nitrate de cuivre dans son eau de cristallisation; mais ce ne sont pas là les seules. On peut en effet, à celles-là, ajouter un quart de leur volume d'eau et produire encore le nitrate mixte; au-dessous de cette

---

([1]) HENRIET, *Dosage de l'azote* (*Comptes rendus*, t. CXXII, n° 16, 1901).

dissolution les difficultés augmentent et la production du sel bleu ne se fait qu'avec une extrême lenteur.

En faisant bouillir directement l'oxyde jaune humide dans une solution contenant par litre 2^{mol} de nitrate de cuivre, on le voit se dissoudre peu à peu. Si on laisse refroidir la liqueur, elle abandonne un beau précipité bleu cristallisé en prismes quadratiques décomposables par l'eau. Rapidement essoré, il présente la composition du nitrate mixte précédent.

Les liqueurs de nitrate de cuivre provenant de ces réactions contiennent du mercure.

Il est donc possible d'obtenir ce nitrate mixte cupromercurique et, par conséquent, le déplacement d'une certaine quantité de nitrate de cuivre par deux voies bien distinctes : par simple contact à froid de l'oxyde avec la solution de nitrate, ou en dissolvant à chaud cet oxyde et laissant déposer par refroidissement.

L'oxyde rouge produit à froid et à chaud des résultats identiques.

4° *Sulfate de cuivre.* — Les solutions des sulfates métalliques ne sont nullement modifiées par l'oxyde de mercure, ni à froid, ni à chaud. La difficulté que l'on éprouve à faire des solutions très concentrées est une des causes de l'échec dans la production des sulfates mixtes du mercure et des autres métaux.

II. — Sels de zinc.

1° *Chlorure de zinc.* — D'après Rose, l'oxyde de mercure précipite de l'oxyde de zinc de la solution du chlorure. M. André a obtenu, par action à chaud de l'oxyde jaune, une poudre blanche amorphe constituée par un oxychlorure $ZnCl^2.4ZnO.6H^2O$. En réalité, l'oxyde jaune humide fournit à froid un oxychlorure

$$ZnCl^2.3ZnO.5H^2O,$$

sous forme d'une poudre blanche amorphe; l'oxyde sec fournit ce même composé sous forme de petites lamelles hexagonales :

Zn : 56-56,2; Cl : 14,7-14,8. Calculé : Zn, 55,4; Cl, 15,1.

2° *Bromure de zinc.* — Les solutions de bromure de zinc fournissent par le contact à froid, ou par ébullition avec l'oxyde jaune sec, une poudre blanche cristallisée en lamelles hexagonales. C'est un bromure basique mixte de zinc et de cuivre

$$HgBr^2.ZnO.8H^2O.$$

Hg : 36-36,3; Br : 28,4-28,3; ZnO : 14-14. Calculé : Hg, 35; Br, 27,8; ZnO, 14,2.

3° *Azotate de zinc.* — Comme les solutions de nitrate de cuivre, les solutions de nitrate de zinc très concentrées fournissent par simple contact à froid, ou par dissolution à chaud de l'oxyde de mercure et après refroidissement de la liqueur, une poudre blanche formée de prismes clinorhombiques, décomposable par l'eau. C'est un nitrate basique mixte zinco-mercurique :

$$(NO^3)^2Hg.ZnO.2H^2O.$$

Hg : 45,4-45,0; ZnO : 17,8-18,1; N^2O^6 : 27,1-27,7. Calculé : Hg, 45,3; ZnO, 18,3; N^2O^6, 28,1.

III. — Sels de nickel et de cobalt.

Les sels de nickel et de cobalt présentent des réactions parallèles vis-à-vis de l'oxyde de mercure.

1° *Chlorures.* — A froid, l'oxyde jaune y précipite instantanément des poudres constituées par des grains cristallins très ténus et qui sont des chlorures basiques mixtes de formule très complexe :

$$(HgCl^2.3NiO)(NiCl^2.3NiO).20H^2O.$$

Hg : 15,1-15,2; NiO : 44-43,8; Cl : 11-11,5. Calculé : Hg, 16,5; NiO, 43,3; Cl, 11,6 et

$$(HgCl^2.3CoO)(CoCl^2.3CoO).20H^2O.$$

Hg : 15,7-15,9; CoO : 44-43,6; Cl : 12-11,9. Calculé : Hg, 16,5; CoO, 43,3; Cl, 11,6.

2° *Bromures.* — Les solutions des bromures fournissent de même, par action de l'oxyde mercurique, des poudres vertes de composition analogue aux chlorures basiques mixtes précédents. Avec le bromure de nickel on a le composé

$$(HgBr^2.3NiO)(NiBr^2.3NiO).20H^2O.$$

Hg : 14,8-14,9; NiO : 38,2-38,4; Br : 22,6-22,5. Calculé : Hg, 14,4; NiO, 37,8; Br, 23.

Le bromure de cobalt donne le composé

$$(HgBr^2.3CoO)(CoBr^2.3CoO).20H^2O.$$

Hg : 15,0-14,8; CoO : 38,2-38,8; Br : 22,4-22,7. Calculé : Hg, 14,4; CoO, 37,8; Br, 23.

3° *Nitrates.* — Si l'on oppose à froid de l'oxyde de mercure à des solutions très concentrées de *nitrate de nickel,* il se transforme lentement en une poudre verte formée par des prismes clinorhombiques et des lamelles hexagonales. En faisant bouillir l'oxyde dans une solution concentrée de nitrate de nickel on obtient cette même poudre verte. Elle est décomposable par l'eau, et elle répond à un nitrate basique mixte de mercure et de nickel :

$$(NO^3)^2Hg.NiO.4H^2O.$$

Hg : 42,2-42,24; NiO : 16,5-16,1; N^2O^6 : 25,2-25,0. Calculé : Hg, 42,4; NiO, 15,9; N^2O^6, 26,3.

Les solutions de *nitrate de cobalt* très concentrées produisent dans les mêmes conditions un corps rouge iso-

morphe du précédent. Il est formé en effet par un nitrate mixte de cobalt et de mercure

$$(NO^3)^2Hg.CoO.4H^2O.$$

Hg : 41,9-41,81 ; CoO : 16,0-16,2 ; N^2O^6 : 25-25. Calculé : Hg, 42,2 ; CoO, 15,9 ; N^2O^6, 26,3.

En faisant bouillir directement l'oxyde jaune dans une solution concentrée de nitrate de cobalt, on le voit se dissoudre, et la liqueur abandonne par le refroidissement le nitrate mixte précédent.

IV. — Sels de manganèse.

1° *Chlorure de manganèse.* — Ajouté à une solution de chlorure manganeux, l'oxyde mercurique y produit un précipité blanc d'hydrate manganeux qui ne tarde pas à brunir par suite d'une suroxydation, faisant place à un précipité gélatineux constitué, ainsi que Rose l'avait démontré, par un mélange d'oxychlorure de mercure et d'oxyde manganoso-manganique.

2° *Nitrate de manganèse.* — L'oxyde de mercure produit à froid dans des solutions très concentrées un précipité blanc cristallisé en lamelles hexagonales dérivant de prismes clinorhombiques. A chaud, cet oxyde se dissout dans les solutions de nitrate de manganèse, et par refroidissement il se dépose des lamelles clinorhombiques blanches, isomorphes des nitrates mixtes de nickel et mercure et de cobalt et mercure. Ce composé, qui est décomposable par l'eau, a pour formule

$$(NO^3)^2Hg.MnO.4H^2O.$$

Hg : 42,17-42,3 ; MnO : 16,1-15,9 ; N^2O^6 : 25,1-25,3. Calculé : Hg, 42,8 ; MnO, 15,2 ; N^2O^6, 26,5.

V. — Sels de cadmium.

1° *Chlorure et bromure.* — L'oxyde jaune humide précipite, dans une solution de *chlorure de cadmium*, une poudre blanche amorphe formée par un chlorure basique mixte

$$HgCl^2.CdO.H^2O.$$

Hg : 49-49,1; Cd : 28-28,2; Cl : 16,5-16,7. Calculé : Hg, 47,9; Cd, 26,8; Cl, 17.

Dans une solution de *bromure de cadmium* il en précipite également une poudre blanche, formée d'aiguilles prismatiques, ayant une composition analogue au chlorure précédent. C'est un bromure mixte cadmi-mercurique

$$HgBr^2.CdO.H^2O.$$

Hg : 38,8-38,5; Cd : 24,9-25; Br : 34-33,7. Calculé : Hg, 38; Cd, 24,3; Br, 34,2.

2° *Azotate de cadmium.* — A froid, dans une solution concentrée de nitrate de cadmium, l'oxyde jaune se transforme après plusieurs jours en un composé blanc cristallisé en prismes clinorhombiques très facilement décomposable par l'eau avec mise en liberté de HgO. C'est un nitrate mixte de cadmium et mercure

$$(NO^3)^2Hg.CdO.3H^2O.$$

Hg : 38,2-38,3; CdO : 26-26,2; N^2O^6 : 24,8-25. Calculé : Hg, 39,5; CdO, 25,2; N^2O^6, 25,8.

A chaud, les solutions concentrées de nitrate de cadmium dissolvent l'oxyde mercurique et, par refroidissement, laissent déposer un composé cristallisé blanc identique au précédent.

VI. — Sels de plomb.

D'après Rose, l'oxyde mercurique précipite de l'oxyde de plomb des dissolutions du chlorure. En réalité, il disparaît peu à peu à froid dans une solution saturée de chlorure de plomb et fait place à une poudre blanche amorphe qui est un chlorure basique mixte de plomb et mercure

$$HgCl^2.2PbO.2H^2O.$$

Hg : 25,8-23,4; Pb : 52-52,2; Cl : 9,8-9,9. Calculé : Hg, 26,4; Pb, 53,6; Cl, 9,4.

Le nitrate de plomb n'a fourni aucune réaction.

VII. — Sels de fer.

L'action de l'oxyde mercurique sur les sels de fer ne présente aucun parallélisme avec les actions que nous venons d'examiner.

Rose a montré que, si l'on traite une solution de *chlorure ferreux* par l'oxyde mercurique, il y a précipitation d'oxyde ferreux; si la quantité de mercure n'est pas suffisante pour former l'oxychlorure insoluble, la solution renferme du bichlorure et le résidu serait formé de calomel et d'oxychlorure de fer.

En reprenant cette réaction j'ai obtenu des résultats différents suivant les conditions de la réaction.

A une solution de chlorure ferreux préparée très soigneusement à l'abri de l'air, j'ai ajouté à la fois une grande quantité d'oxyde jaune encore humide. Il s'est formé immédiatement une poudre noire qui presque instantanément prend une couleur jaune brun. Cette poudre paraît homogène. En réalité, elle est constituée

par un mélange de chlorure mercureux (60 pour 100) et d'oxychlorure ferrique.

Si, au lieu d'ajouter brusquement une quantité notable d'oxyde jaune, on en ajoute de petites quantités à la fois, on le voit devenir d'abord noir, puis jaune brun, et finalement blanc. La poudre blanche amorphe ainsi obtenue est constituée par du chlorure mercureux. On peut, en continuant peu à peu l'addition d'oxyde, obtenir des quantités notables de calomel. La solution de chlorure ferreux se charge de chlorure ferrique.

Dans une solution de *sulfate ferreux* l'oxyde mercurique récemment précipité se change instantanément en une poudre noire, en même temps qu'il y a précipitation de fer sous forme de sulfate ferrique basique. Si le contact est assez prolongé, la poudre noire fait place à une poudre jaune où l'œil aperçoit très nettement des globules de mercure métallique. Elle peut être considérée comme un mélange de sulfate mercureux, de mercure et de sulfate basique de fer. La solution provenant de cette réaction ne contient pas de mercure.

Les sels ferriques présentent une réaction beaucoup moins complexe. Dans une solution de *chlorure ferrique* l'oxyde mercurique se dissout et précipite de l'hydrate ferrique; dans une solution de *sulfate ferrique* il se transforme instantanément en une poudre jaune-citron, amorphe, constituée par le turbith minéral

$$SO^4Hg.2HgO.$$

HgO : 88,5-88,3; SO^3 : 10,6-11. Calculé : HgO, 89; SO^3, 10,9.

L'*azotate ferrique* présente une réaction identique; à froid, l'oxyde jaune s'y dissout d'abord jusqu'à refus, puis il se précipite une poudre jaune formée de tables hexagonales irrégulières appartenant au système monoclinique.

Ces tables séchées ne peuvent être totalement privées de leur eau mère. Elles répondent au nitrate basique de mercure déjà connu

$$(NO^3)^2Hg, HgO.H^2O.$$

Hg : 71,9-72 ; N^2O^6 : 21,3-21,4. Calculé : Hg, 71,7 ; N^2O^6, 22,2.

VIII. — Sels divers.

Dans une solution de *chlorure de bismuth* l'oxyde mercurique se dissout immédiatement à froid et en précipite une poudre blanche qui est un oxychlorure de bismuth BiOCl. — Dans une solution de *nitrate de bismuth* il précipite des lamelles cristallines soyeuses blanches, qui constituent le sous-nitrate de bismuth à 1^{mol} d'eau $(NO^3)BiO.H^2O$; Bi^2O^3, 76-76,1 ; calculé : Bi^2O^3, 76,3.

Dans les solutions de *nitrate d'aluminium* l'oxyde mercurique n'exerce aucune action à froid ; mais, si on les chauffe, il s'y dissout et par refroidissement la liqueur laisse déposer des lamelles hexagonales dérivant par clivage de prismes clinorhombiques. La poudre blanche ainsi obtenue est encore le nitrate basique

$$(NO^3)^2Hg.HgO.H^2O.$$

Hg : 72,2-71,4 ; $(NO^3)^2$, 21-20,9. Calculé : Hg, 71,7 ; N^2O^6, 22,2.

Enfin les solutions de *nitrate d'uranium* produisent cette même poudre jaune amorphe par le contact à froid de l'oxyde mercurique.

Comparaison des divers résultats obtenus avec l'oxyde de mercure. — En résumé, l'oxyde mercurique opposé aux solutions des sels métalliques ne se borne pas, comme Rose l'avait indiqué, à déplacer simplement l'oxyde des solutions de leurs chlorures ; j'ai trouvé qu'il agissait aussi sur les solutions concentrées des azotates.

La réaction est très rapide avec les chlorures et les bromures, surtout si l'on emploie l'oxyde jaune récemment précipité. Elle est au contraire très lente avec les azotates et elle exige, pour se produire, des solutions très concentrées. Lorsqu'on fait agir l'oxyde de mercure sur les solutions chaudes des nitrates, il se dissout, et par refroidissement la solution abandonne un sel basique mixte.

Dans aucun cas on n'obtient ce que Rose avait indiqué, savoir un simple déplacement d'oxyde métallique. Il y a toujours formation d'un sel basique simple ou d'un sel basique mixte. Les sels basiques simples que j'ai obtenus étaient tous connus. Les sels basiques mixtes, que j'ai obtenus pour la première fois, dérivent pour les azotates du nitrate basique de mercure $(NO^3)^2Hg.HgO.H^2O$, par le remplacement de 1^{mol} de HgO par 1^{mol} d'oxyde métallique. Les chlorures et les bromures basiques mixtes ne correspondent généralement pas à des sels basiques simples connus.

Quelle que soit la dissolution, on trouve toujours que tout ou partie du mercure est passé en solution.

CHAPITRE II.

ACTION DES HYDRATES DE CUIVRE SUR LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DES SELS MÉTALLIQUES.

SELS BASIQUES MIXTES DU CUIVRE ET D'AUTRES MÉTAUX.

Dans ce travail j'ai employé deux hydrates de cuivre très bien définis : 1° l'hydrate tétracuivrique brun, obtenu à partir de l'hydrate bleu par déshydratation à 100°, de formule $Cu^4O^3(OH)^2$, dont la composition a été établie par M. P. Sabatier (¹); 2° l'hydrate bleu de Péligot, de formule $Cu(OH)^2$, préparé d'après les indications données

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 101 et 301.

par cet auteur. Exceptionnellement j'ai fait usage de l'oxyde de cuivre noir.

Je décrirai successivement l'action exercée par ces hydrates sur les solutions des chlorures, bromures, nitrates et sulfates des métaux suivants : zinc, nickel, cobalt, manganèse, cadmium. J'indiquerai ensuite les résultats obtenus avec quelques autres sels de mercure, plomb, aluminium, etc.

Dans une Note publiée récemment ([1]) et pendant que je faisais ce travail, M. Recoura a étudié l'action de l'hydrate de cuivre sur les solutions des sulfates métalliques. Il a obtenu dans chaque cas, et suivant les conditions de température où il a opéré, des combinaisons amorphes constituées par des sels basiques mixtes de cuivre et d'autres métaux.

Ces composés ont une composition bien différente suivant qu'ils ont été produits à froid ou à l'ébullition. Les résultats auxquels m'a conduit l'étude du même phénomène sont complètement différents de ceux obtenus par M. Recoura.

I. — Chlorures métalliques.

L'hydrate tétracuivrique, opposé à froid aux solutions des chlorures de zinc, nickel, cobalt, manganèse et cadmium, s'y transforme à froid en un composé vert, cristallisé en lamelles hexagonales indécomposables par l'eau, et par suite pouvant être facilement lavé.

Ce même composé s'obtient plus rapidement en faisant bouillir directement l'hydrate brun dans la solution de chlorure. Dans tous les cas on obtient un chlorure basique mixte de cuivre et du métal correspondant, répondant à la

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1414.

formule générale

$$M''Cl^2.3CuO.4H^2O.$$

Seul le chlorure mixte de cuivre et de cadmium a 3^{mol} d'eau.

Avec le *chlorure de zinc* en solution bouillante, M. André (¹) avait obtenu, par action directe de l'oxyde de cuivre récemment précipité, une poudre verte de composition complexe

$$(ZnCl^2.ZnO.2CuO)\ (ZnCl^2.3CuO.6H^2O).$$

Par l'emploi de l'hydrate tétracuivrique j'ai obtenu une poudre verte cristallisée de formule

$$ZnCl^2.3CuO.4H^2O.$$

CuO : 52,8-52,9; Zn : 15-15; Cl : 16,5-16,3. Calculé : CuO, 53,3; Zn, 14,6; Cl, 15,9.

Le *chlorure de nickel* m'a également fourni :

Le chlorure basique mixte

$$NiCl^2.3CuO.4H^2O;$$

CuO : 54-54,1; Ni : 13,7-13,6; Cl : 16,3-16,25. Calculé : CuO, 53,9; Ni, 13,4; Cl, 16,1;

Sous forme d'une poudre verte isomorphe, du chlorure basique mixte de cobalt et cuivre

$$CoCl^2.3CuO.4H^2O,$$

obtenu par action de l'hydrate brun sur une solution moyennement concentrée de *chlorure de cobalt*.

CuO : 53,5-53,6; Co : 13,8-13,7; Cl : 16-16,1. Calculé : 53,9; Co, 13,4; Cl, 16,1.

Le *chlorure de manganèse* fournit de même une belle poudre verte cristallisée en petites lamelles hexagonales,

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CVI, 1887, p. 854.

répondant au chlorure basique mixte

$$MnCl^2.3CuO.4H^2O.$$

CuO, 54-53,8; Mn, 12,8-12,9; Cl, 17-16,9. Calculé : CuO, 54,4; Mn, 12,6; Cl, 16,3.

Un semblable chlorure mixte avait été obtenu par M. André en faisant bouillir de l'hydrate cuivrique dans une solution concentrée de chlorure manganeux.

Le *chlorure de cadmium* fournit très lentement, par action de l'hydrate brun, le composé

$$CdCl^2.3CuO.3H^2O.$$

(CuO, 49-48,8; Cd, 24-23,5-24; Cl, 15-15-14,6. Calculé : CuO, 50; Cd, 24; Cl, 14,9) différent des précédents par 1^{mol} d'eau.

Tous ces chlorures mixtes peuvent être considérés comme dérivant du chlorure tétracuivrique

$$CuCl^2.3CuO.3H^2O$$

par le remplacement d'un atome de cuivre par un atome d'un des différents métaux : zinc, nickel, cobalt, etc.

L'hydrate bleu de Péligot, opposé aux solutions des chlorures métalliques précédents, donne toujours un composé amorphe peu intéressant. Il agit cependant pour déplacer une partie des chlorures. Dans tous les cas, quel que soit l'hydrate mis à réagir, on constate qu'une partie du cuivre a passé dans la dissolution.

L'hydrate tétracuivrique opposé à froid aux solutions de chlorure mercurique n'y produit aucune action. L'ébullition prolongée du mélange ne produit non plus aucun changement. Par contre, l'hydrate bleu mis à bouillir dans une solution de sublimé s'y transforme en une poudre chlorure basique mixte assez complexe. Il a pour formule

$$HgCl^2.CuCl^2.7CuO.2H^2O.$$

Hg : 20-20,3; CuO : 63-63,3; Cl : 13,8-13,6. Calculé : Hg, 20,1 ; CuO, 63,7; Cl, 13,2.

Une solution concentrée de *chlorure de plomb* donne à froid, en présence d'hydrate brun, une poudre légèrement grisâtre (cette couleur grise est due à des traces d'hydrate tétracuivrique) apparaissant sous forme de lamelles hexagonales ou rhombes, et constituant un oxychlorure de plomb

$$PbCl^2.PbO.H^2O.$$

Pb : 75-75,3; Cl : 13,8-13,7. Calculé : Pb, 76,4; Cl, 13,1

L'hydrate bleu produit le même composé; il est alors amorphe.

II. — Bromures métalliques.

Les solutions de bromure de zinc, nickel, cobalt et cadmium présentent vis-à-vis des hydrates de cuivre des réactions complètement parallèles à celles qu'ont fournies les chlorures. L'hydrate bleu produit dans tous les cas un composé amorphe sans intérêt. L'hydrate brun, au contraire, conduit à un composé très bien cristallisé, constitué par un bromure basique mixte répondant à la formule générale

$$M''Br^2.3CuO.4H^2O,$$

et correspondant au bromure tétracuivrique

$$CuBr^2.3CuO.3H^2O,$$

d'où ils dérivent par le remplacement de 1^{at} de Cu par 1^{at} d'un métal bivalent. On peut l'obtenir soit à froid, soit par ébullition directe de l'hydrate dans la solution de bromure.

Avec le *bromure de zinc* on obtient le composé

$$ZnBr^2.3CuO.4H^2O,$$

(CuO : 45-44,6; Zn : 12-12,2; Br : 29,7-29,6. Calculé : CuO, 44,3; Zn, 12,2; Br, 29,9) sous forme d'une poudre verte cristallisée en lamelles hexagonales allongées, souvent groupées en étoiles à six branches.

Le *bromure de nickel* et le *bromure de cobalt* donnent deux composés verts, isomorphes du précédent, dont les lamelles hexagonales se groupent encore en étoiles à six branches et ayant même formule :

$$NiBr^2.3CuO.4H^2O;$$

CuO : 46-45,8; Ni : 11,8-11,5; Br : 29,8-29,7.

$$CoBr^2.3CuO.4H^2O;$$

CuO: 45,8-45,3; Co: 11,3-11,5; Br : 30,1-30,1.

La théorie exige pour les deux : CuO, 45,2 ; Ni ou Co, 11,2; Br, 30,3.

Le *bromure de cadmium* présente une moins grande aptitude à la réaction. Il est nécessaire, pour obtenir le bromure basique mixte de cadmium et cuivre, de maintenir pendant plus de 1 mois l'hydrate brun dans une solution très concentrée de bromure, ou bien de faire bouillir pendant 1 à 2 heures le mélange. On a alors un corps vert se présentant en petites lames hexagonales isomorphes du chlorure basique cadmi-cuprique et répondant à la formule

$$CdCl^2.3CuO.3H^2O;$$

CuO : 41-40,8; Cd : 20-20,6; Br : 27,6-27,9. Calculé : CuO, 42; Cd, 19,8; Br, 28,4.

Le *bromure mercurique* n'a produit aucune réaction en présence des hydrates de cuivre, soit à froid, soit à l'ébullition.

III. — Nitrates métalliques.

L'hydrate tétracuivrique opposé aux solutions des nitrates des métaux : zinc, nickel, cobalt, manganèse, cadmium, m'a conduit soit à froid, soit à chaud, à un nitrate basique mixte de formule générale

$$(NO^3)^2M''.3CuO.3H^2O$$

(seul celui de cadmium a fourni un nitrate mixte à 5^{mol} d'eau).

L'action, lente à froid, se produit très rapidement au bain-marie ou quand on fait bouillir directement l'hydrate brun dans la solution du nitrate. Quelle que soit la concentration de cette dernière, on obtient toujours le même sel basique mixte. Il est, dans tous les cas (pour le cadmium excepté), formé par une poudre verte constituée par des lamelles clinorhombiques toujours mélangées à des lamelles hexagonales dérivant des premières par des troncatures sur *a*, et se groupant très souvent en étoiles. Ces corps sont tous isomorphes du nitrate tétracuivrique

$$(NO^3)^2Cu.3CuO.3H^2O,$$

d'où ils dérivent par le remplacement de 1^{at} de Cu par 1^{at} d'un métal Zn, Ni, Co ou Mn.

Le *nitrate de zinc* donne le composé

$$(NO^3)^2Zn.3CuO.3H^2O.$$

CuO : 49-49,1-49,3; ZnO : 17-16,7-16,9; N^2O^5 : 21-20,9-21. Calculé : CuO, 49,3; ZnO, 16,8; N^2O^5, 22,5.

Le *nitrate de nickel* donne le nitrate mixte

$$(NO^3)^2Ni.3CuO.3H^2O.$$

CuO : 49,6-49,4-49,6; NiO : 15,5-15,6-16;

N^2O^5 : 21,4-21,4-21,3. Calculé : CuO, 50; NiO, 15,8; N^2O^5, 22,7.

Le *nitrate de cobalt* m'a fourni le composé

$$(NO^3)^2Co.3CuO.3H^2O.$$

CuO : 49,6-49,5-49,5; CoO : 15,5-15,5-15,6; N^2O^5 : 21,4-21,4-21,2.

La théorie est la même que pour le nitrate précédent.

L'hydrate bleu de Péligot, au contact des nitrates de zinc et de nickel, donne un nitrate basique mixte amorphe de composition semblable à ceux fournis par l'hydrate brun. Mais, en le faisant bouillir dans une solution de nitrate de cobalt, il s'y transforme en une poudre grise cristallisée en étoiles à six branches et ayant la composition du nitrate basique cobalto-cuprique déjà trouvé.

Au contact d'une solution de *nitrate de manganèse* de concentration quelconque, à froid ou par une ébullition prolongée, l'hydrate brun ne donne généralement pas de réaction. Dans un seul cas, et à froid, j'ai pu obtenir après 3 mois de contact une poudre verte formée de lamelles hexagonales groupées deux par deux. Mais jamais la transformation totale de l'hydrate de cuivre n'a pu s'effectuer. Les cristaux verts recueillis et soigneusement débarrassés par des lévigations à l'eau froide, de l'hydrate brun non transformé, ont présenté à l'analyse la composition du nitrate basique mixte de manganèse et cuivre

$$(NO^3)^2 Mn.3CuO.3H^2O.$$

CuO : 49,8-49,6; MnO : 15,8-15,7; N^2O^5 : 21,3-21. Calculé : CuO, 50,4; MnO, 15,1; N^2O^5, 22,9.

J'ai essayé de faire varier la concentration des dissolutions de nitrate de manganèse, les quantités d'hydrate brun et la température; je n'ai pu, en aucun cas, obtenir de nouveau le même composé.

L'hydrate bleu, au contraire, mis à bouillir directement dans une solution concentrée de nitrate de manganèse, s'y transforme en une poudre verte se présentant sous le microscope en fines aiguilles groupées. Soigneusement lavée pour la débarrasser de toute trace d'eau mère, elle constitue le nitrate basique mixte

$$(NO^3)^2Mn.3CuO.3H^2O.$$

CuO : 50,5-50; MnO : 15,5-15,6; N^2O^5 : 21,6-21,4.

Cette circonstance heureuse de pouvoir obtenir un composé cristallisé avec l'hydrate bleu vient combler la lacune produite par l'inaptitude à la réaction qu'a présentée l'hydrate brun.

Le *nitrate de cadmium* ne donne pas par action de l'hydrate tétracuivrique un composé isomorphe des nitrates mixtes précédents. Les solutions de concentration moyenne fournissent à froid ou à chaud une poudre verte constituée par des lamelles hexagonales dérivant d'un prisme hexagonal et parallèles à la face p, à biréfringence faible. C'est un nitrate basique mixte de cuivre et cadmium

$$(NO^3)^2Cd.3CuO.5H^2O.$$

CuO : 42-41,6; CdO : 22,4-22; N^2O^5 : 18,5-18,3. Calculé : CuO, 42; CdO, 22,7; N^2O^5, 19,1.

Si l'action des hydrates de cuivre sur les solutions des nitrates que nous venons d'étudier a produit un sel basique mixte, l'action de ces mêmes hydrates sur les nitrates de plomb, de mercure et de bismuth conduit à la formation d'un sel basique simple.

Le *nitrate mercurique* m'a fourni un composé blanc cristallisé en lamelles clinorhombiques mêlées à des prismes hexagonaux tronqués sur a, répondant à la formule $(NO^3)^2Hg.HgO.H^2O$ (Hg : 71,9-72. Calculé : 71,7) lorsqu'on fait réagir à froid soit l'hydrate brun, soit l'hydrate bleu.

Le *nitrate de plomb* a, dans les mêmes conditions, donné un composé blanc isomorphe du précédent (lamelles clinorhombiques et prismes tronqués sur *a*), de formule $(NO^3)^2Pb.PbO.H^2O$; PbO : 78 et 77,8. Calculé : 78,1.

Dans une solution de *nitrate de bismuth*, les deux hydrates brun et bleu se dissolvent, puis en précipitent une poudre blanche amorphe de nitrate basique de bismuth $(NO^3)BiO.H^2O$; Bi^2O^3 : 77,6-77,2. Calculé : 76,3.

Dans une dissolution concentrée de *nitrate d'uranium* on n'a pas précipitation d'un sel basique. Les deux hydrates s'y dissolvent d'abord jusqu'à refus, puis il se précipite une poudre jaune constituée par de petits hexagones. C'est l'hydrate uranique $UO^2(OH)^2$; UO^2 : 88 et 87,8.

On voit donc que les hydrates de cuivre opposés aux nitrates des différents métaux conduisent, dans presque tous les cas, à la formation d'un nitrate basique.

IV. — Sulfates métalliques.

L'action particulière de l'hydrate sur les solutions des sulfates des différents métaux ne présente plus la simplicité que nous venons de rencontrer en étudiant les chlorures, bromures et nitrates. La concentration de la dissolution intervient ici pour modifier la réaction ; la température n'a d'action que sur la vitesse.

J'étudierai successivement l'action produite par l'hydrate brun sur les solutions des sulfates des métaux suivants : zinc, nickel, cobalt, manganèse et cadmium. L'hydrate bleu ne donne généralement pas un composé bien défini.

1° *Sulfate de zinc.* — D'après M. Recoura, de l'hydrate de cuivre, mis en contact d'une solution de sulfate de zinc

et chauffé jusqu'à 70°, donne une poudre vert bleuâtre pâle. Après quelques minutes d'ébullition, la liqueur n'a pas présenté de traces de cuivre; mais une certaine quantité de sulfate de zinc a été enlevée à la solution par l'hydrate de cuivre. Le composé vert bleuâtre amorphe obtenu a pour composition $SO^4.Zn.3CuO + aq$. A la température ordinaire, M. Recoura a obtenu le composé $24CuO.7SO^4Zn + aq$. sous forme d'une poudre amorphe bleu pâle.

Les résultats auxquels je suis arrivé par l'emploi de l'hydrate tétracuivrique sont complètement différents. Ayant placé à froid une petite quantité de cet hydrate dans une solution moyennement concentrée de sulfate de zinc (environ $\frac{1}{2}$ molécule au litre), j'ai obtenu, après 7 à 8 heures de contact, une poudre bleue qui apparaît au microscope sous forme de petits hexagones. L'examen de la liqueur y décèle la présence du cuivre. A cette solution ainsi modifiée par cette première réaction j'ai ajouté une nouvelle quantité d'hydrate brun humide. Au bout de quelques jours, à froid, il s'est transformé en une poudre verte formée par des lamelles quadrangulaires ayant la composition d'un sulfate basique mixte de zinc et cuivre

$$2SO^4Zn.3CuO.12H^2O.$$

CuO : 30,4-31; ZnO : 20,8-20,5; SO^3 : 20,8-20,5. Calculé : CuO, 30,7; ZnO, 20,9; SO^3, 20,6.

A la liqueur provenant de cette deuxième réaction j'ai ajouté une troisième fois, puis une quatrième, puis une cinquième, une nouvelle quantité d'hydrate brun. Dans tous les cas j'ai obtenu le même sulfate basique mixte $2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$.

Des phénomènes de tous points pareils se sont produits en plaçant le mélange dans un bain-marie à 70°. La réaction a été dans ce cas beaucoup plus rapide, et il a

suffi de quelques heures pour la totaliser. Il résulte de cette expérience que deux composés différents prennent naissance suivant que l'on fait réagir l'hydrate brun sur une solution de sulfate de zinc pur ou sur une solution modifiée par la présence de cuivre.

Pourquoi ces deux étapes? La présence du cuivre seraitelle donc nécessaire pour produire le sulfate pentamétallique $2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$, ou la concentration de la solution intervient-elle pour modifier la réaction? Envisageant cette dernière hypothèse, j'ai étudié la marche du phénomène produit par l'hydrate tétracuivrique sur des dissolutions de concentration très variable comprises entre 3^{mol} et moins de $\frac{1}{30}$ de molécule de sulfate de zinc par litre. Les unes, les plus concentrées, ont été étudiées à froid et à une température de 80° à 90°; les autres, de concentration inférieure à $\frac{1}{5}$ de molécule par litre, ont été étudiées vers 80° à 90°. Disons que les résultats obtenus à froid et à chaud pour les premières solutions sont complètement parallèles, et, par suite, afin d'accélérer le phénomène, toutes les réactions peuvent être produites à chaud. Je me suis servi à cet effet d'un bain-marie chauffé vers 80° à 90°, dans lequel je plongeais les flacons où devait se faire la réaction. On peut diviser le phénomène en quatre parties bien distinctes :

1° Dans des échantillons de 100^{cm^3} de dissolutions à 3^{mol} et à 2^{mol} de sulfate de zinc par litre, une petite quantité d'hydrate brun, correspondant à environ $0^g,50$ de CuO, produit après 8 à 10 minutes de contact une poudre verte formée de lamelles quadratiques ayant la composition du sulfate basique mixte

$$2SO^4Cu.3ZnO.12H^2O.$$

CuO : 21-20,8; ZnO : 30,6-31; SO^3 : 21-20,8. Calculé : CuO, 20,4; ZnO, 31,2; SO^3, 20,6.

L'examen de la solution à 3^{mol} a montré qu'elle avait dissous dans cette réaction $0^g,61$ de CuO; soit environ $\frac{1}{3}$ de la quantité mise à réagir. En se basant sur ce fait, la réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$12SO^4Zn + 3Cu^4O^4.H^2O + aq$$
$$= 4(2SO^4Cu.3ZnO.aq) + 4SO^4Cu + aq.$$

Elle montre que 1^{mol} de SO^4Cu qui s'est dissoute a déplacé 3^{mol} de SO^4Zn.

A de telles solutions modifiées par la présence de cuivre de nouvelles additions d'hydrate brun y déterminent encore la formation de prismes quadratiques tous isomorphes entre eux et isomorphes du précédent. L'analyse de deux échantillons de cette poudre verte donne : CuO, 25,5-25,3; ZnO, 25,2-25; SO^3, 21-21. Si l'on fait la somme des deux oxydes CuO + ZnO, (25,5 + 25,2) = 50,7, nous la trouvons sensiblement égale à (21 + 30,6) = 51,6, c'est-à-dire à la somme des oxydes du sulfate mixte précédent. On a affaire, dans ce cas, à un mélange de corps isomorphes. Si l'on examine les solutions, on y constate une quantité de cuivre plus grande qu'après la première réaction (soit $0^g,20$ à $0^g,25$ pour la solution à 3^{mol} de SO^4Zn).

En continuant à ajouter de l'hydrate brun, on obtient encore plusieurs fois des mélanges isomorphes et, après quatre ou cinq réactions, on finit par tomber dans un composé unique, le sulfate mixte $2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$, qu'on obtient toujours exclusivement à partir du moment où il commence à se produire.

Ainsi donc, dans des solutions comprises entre 1^{mol} et 3^{mol} de sulfate de zinc par litre, on obtient toujours un composé vert formé par des prismes allongés appartenant au prisme quadratique et à biréfringence faible. Ils sont constitués soit par le sulfate basique mixte

$$2SO^4Cu.3ZnO.12H^2O,$$

soit par le composé

$$2SO^4Zn.3CuO.12H^2O,$$

soit par un mélange de ces deux sels isomorphes. Quand la quantité d'hydrate brun mise à réagir au début est supérieure à $1^g,50$ de CuO pour 100^{cm^3} de solution, on n'obtient pas exclusivement le composé $2SO^4Cu.3ZnO.12H^2O$, mais bien un mélange de ce corps et du sulfate mixte $2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$, où, pour la même quantité de SO^3 (20,6 pour 100), on trouve toujours la même somme des oxydes (CuO et ZnO, savoir 51 à 51,6 pour 100).

2° Dans des dissolutions de concentrations comprises entre moins de $\frac{1}{30}$ de molécule et $\frac{1}{6}$ de molécule de sulfate au litre, on obtient d'autant plus rapidement que la solution est plus sèche un sel vert bleu formé par des lamelles hexagonales constamment éteintes, c'est-à-dire appartenant à un prisme hexagonal et parallèles à la face *p*. Il constitue un sulfate basique mixte tétramétallique

$$SO^4Zn.3CuO.5H^2O.$$

CuO : 48,2-48,1, 48,6-49; ZnO : 16,7-16,4, 16,5-16,75; SO^3 : 17-16,67, 16,6-16,9. Calculé : CuO, 48,5; ZnO, 16,6; SO^3, 16,4.

Ce composé répond au sulfate tétracuivrique

$$SO^4Cu.3CuO.5H^2O.$$

3° Dans des dissolutions comprises entre 1^{mol} et $\frac{1}{4}$ de molécule de sulfate par litre, si la quantité d'hydrate brun que l'on fait réagir est assez faible ($0^g,40$ à $0^g,60$ de CuO pour 100 de solution), on obtient d'abord un composé bleu formé par de petits hexagones de formule

$$SO^4Zn.2CuO.5H^2O.$$

CuO : 38,7-39; ZnO : 20,5-19,6; SO^3 : 18,8-18,6. Calculé : CuO, 38,8; ZnO, 20; SO^3, 19,5.

Puis la solution contenant du cuivre de nouvelles quantités d'hydrate tétracuivrique y déterminent la formation du composé pentamétallique $2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$. Si la quantité d'hydrate tétracuivrique agissant au début est relativement grande ($1^g,50$ à 2^g de CuO), on a un mélange de petits hexagones et de lamelles quadrangulaires. Il semble donc que le sulfate pentamétallique

$$2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$$

ne puisse se produire que si la liqueur contient du cuivre.

4° Dans des dissolutions contenant de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{6}$ de molécule de sulfate on obtient encore, si la quantité d'hydrate réagissant est faible, le composé $SO^4Zn.3CuO.5H^2O$. Si cette quantité est assez grande, on a un mélange de ce corps et du sulfate pentamétallique $2SO^4Zn.3CuO.12H^2O$. C'est un tel mélange que l'on obtient toujours si l'on continue d'ajouter de l'hydrate brun à de telles solutions. Nous nous trouvons ici à la limite de formation de ces deux sels, et il suffit d'un peu plus ou d'un peu moins de sulfate de zinc dans les dissolutions pour obtenir l'un ou l'autre de ces composés.

Quelle que soit la dissolution de sulfate de zinc employée, on trouve qu'elle contient toujours du cuivre. On pourrait objecter que ce cuivre y est dissous par l'acidité toujours assez forte des solutions de sulfate de zinc.

L'expérience suivante prouve le contraire. Si à une solution concentrée de sulfate de zinc (2^{mol} au litre) on ajoute peu à peu, à chaud, de l'hydrate brun, on en dissout environ 1^{cg} sous forme de sel basique; mais, dès qu'on essaie d'en dissoudre une nouvelle quantité, on n'y réussit pas sans former un sulfate basique mixte. Dès que ces lamelles quadrangulaires sont formées, on constate qu'il a pu s'en dissoudre jusqu'à 3^{cg}. Il résulte de ce fait que, si réellement une petite quantité d'hydrate brun est dis-

soute à la faveur de l'acidité, cette quantité est très faible relativement à celle que l'on trouve en dissolution après plusieurs réactions.

L'action de l'hydrate tétracuivrique sur les solutions de sulfate de zinc m'a donc fourni quatre sulfates basiques mixtes de cuivre et de zinc bien différents :

1° Les deux sulfates isomorphes

$$2\,SO^4Zn.3\,CuO.12\,H^2O$$
$$2\,SO^4Cu.3\,ZnO.12\,H^2O$$

correspondant au sulfate pentamétallique

$$2\,SO^4Cu.3\,CuO.5\,H^2O.$$

2° Le sulfate trimétallique

$$SO^4Zn.2\,CuO.5\,H^2O$$

répondant au sulfate tricuivrique $So^4Cu.3CuO.3H^2O$.

3° Le sulfate tétramétallique

$$SO^4Zn.3\,CuO.5\,H^2O$$

correspondant au sulfate tétracuivrique.

II. *Sulfates de nickel et de cobalt.* — Les solutions de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt présentent un parallélisme complet lorsqu'on les oppose à l'hydrate tétracuivrique.

On peut diviser le problème en trois cas bien distincts :

1° Dans les solutions comprises entre 1^{mol} et $0^{mol},5$ de sulfate de nickel ou de sulfate de cobalt par litre, l'hydrate brun encore humide se transforme après plusieurs jours, à froid et grâce à des agitations répétées, après quelques minutes de contact au bain-marie à 80°, en un composé de couleur verte constitué dans les deux cas par de grosses lamelles hexagonales isomorphes. Elles répondent à un sulfate basique mixte de même formule. Le sulfate de

nickel fournit le composé

$$2SO^4Ni.3CuO.12H^2O.$$

CuO : 31-31,5-31; NiO : 19,5-19,45-20,2; SO^3 : 20,7-20,6-21. Calculé : CuO, 31,2; NiO, 19,6; SO^3, 20,9.

Et le sulfate de cobalt donne le corps isomorphe

$$2SO^4Co.3CuO.12H^2O.$$

CuO : 31,8-31,6; CoO : 19,3-19,5; SO^3 : 20,5-21,1.

2° Dans des dissolutions de concentrations inférieures à $\frac{1}{2}$ molécule au litre, on obtient dans les deux cas une poudre verte. Si on l'examine au microscope, on constate qu'elle n'est pas homogène. Elle apparaît formée de lamelles hexagonales et de prismes quadratiques allongés. Dès que la dilution de la solution augmente, ceux-ci apparaissent de plus en plus nombreux, tandis que les lamelles dérivées du prisme hexagonal diminuent de plus en plus. Finalement, si l'on s'adresse à des dissolutions d'un peu moins de $\frac{1}{4}$ de molécule au litre, on obtient exclusivement des prismes quadratiques.

3° Dans les solutions contenant un peu moins de $\frac{1}{4}$ de molécule de sulfate au litre, l'hydrate brun se transforme au bain-marie, à 80°, après un temps très long, en une poudre verte constituée pour le sulfate de nickel par le composé

$$SO^4Ni.2CuO.6H^2O.$$

CuO : 36,8-37; NiO : 18,6-18,5; SO^3 : 18,8-19,3. Calculé : CuO, 37,5; NiO, 17,8; SO^3, 19.

Et pour le sulfate de cobalt par une poudre vert foncé, de formule

$$SO^4Co.2CuO.6H^2O.$$

CuO : 37,4-38; CoO : 18-17,7; SO^3 : 20-20,2.

Ces deux composés se présentent en prismes quadrangulaires allongés isomorphes entre eux. Ils se produisent encore dans des dissolutions contenant seulement $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate au litre. A cette dilution, la formation de sulfate mixte de nickel et cuivre est encore assez facile (il suffit de 3 à 4 heures de contact); la formation du sulfate mixte de cobalt et cuivre exige plus de 30 heures.

Ces résultats diffèrent de ceux que M. Recoura avait obtenus; il a isolé des sulfates mixtes amorphes, dont il n'a pas calculé l'eau de combinaison.

III. *Sulfate de manganèse.* — L'hydrate brun opposé aux solutions de sulfate manganeux y reste inactif. Soit par le contact prolongé à froid, soit par une longue ébullition directe, il n'y a eu aucune réaction. L'hydrate bleu, bouilli directement dans une solution moyennement concentrée de sulfate de manganèse, s'y transforme en une poudre verte amorphe qui, séchée à froid après lavages à l'eau, présente la composition du sulfate mixte basique

$$SO^4Mn.2CuO.3H^2O.$$

CuO : 44-44,6; MnO : 18,5-18,7; SO^3 : 21,4-21,3.
Calculé : CuO, 43,5; MnO, 19,5; SO^3, 22.

M. Recoura avait obtenu, par action de l'hydrate de cuivre, les deux composés amorphes

$$3CuO.SO^4Mn + aq. \quad \text{et} \quad 24CuO.SO^4Mn + aq.$$

IV. *Sulfate de cadmium.* — L'hydrate tétracuivrique réagit très simplement sur les solutions de sulfate de cadmium. Dans des solutions de concentrations quelconques de ce sulfate, comprises entre $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{10}$ de molécule au litre, on obtient toujours le même composé

$$2SO^4Cd.3CuO.8H^2O.$$

CuO : 30-30,4; CdO : 33,8-34,1; SO^3 : 21,1-20,8.
Calculé : CuO, 31,1; CdO, 33,6; SO^3, 21.

C'est un sulfate basique mixte de cadmium et cuivre qui se présente sous la forme d'une poudre verte cristallisée en grosses lamelles hexagonales et octogonales dérivant toutes d'un prisme orthorhombique. Au-dessous d'une concentration égale à $\frac{1}{10}$ de molécule de sulfate, la réaction n'a plus lieu qu'avec une très grande difficulté.

V. *Autres sulfates.* — A froid, les hydrates brun et bleu déplacent totalement tout le mercure du sulfate en produisant une poudre jaune qui a la composition du turbith minéral $SO^4Hg.2HgO$: HgO, 88,7-88,6; calculé : 89. Dans les solutions de *sulfate de chrome* et de *sulfate d'aluminium,* l'hydrate brun en déplace tout le métal sous forme d'un précipité gélatineux d'hydrate.

Comparaison des résultats obtenus avec les hydrates de cuivre. — En résumé, l'hydrate tétracuivrique donne presque toujours, quand on l'oppose à une solution aqueuse d'un sel métallique, un sel basique mixte ou un sel basique cristallisé. L'hydrate de Péligot donne rarement un corps cristallisé. Tous deux agissent sur les dissolutions en déplaçant réellement une partie ou la totalité de l'hydrate du sel pendant qu'ils passent partiellement ou totalement en dissolution.

Si l'on examine la formule des sels basiques mixtes que j'ai obtenus, on constate qu'ils répondent à un sel basique de cuivre par le remplacement d'un ou plusieurs atomes de cuivre par un autre métal.

Ces sels basiques mixtes possèdent des propriétés générales identiques. Ils sont tous, à une ou deux exceptions près, cristallisés, d'une couleur variant du vert clair au vert sombre, indécomposables par l'eau. Chauffés entre 100° et 150°, ils perdent une partie de leur eau de cristallisation et il faut porter la température à 200°-250° pour l'enlever complètement à certains composés. Ils présentent enfin entre eux des relations d'isomorphisme très étroites.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'HYDRATE DE NICKEL SUR LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DES SELS MÉTALLIQUES.

J'ai cherché à voir si l'action de l'hydrate de nickel opposé aux sels de mercure et de cuivre conduirait à des résultats identiques à ceux qu'a donnés l'action des oxydes de mercure et de cuivre opposés aux sels de nickel.

1° *Sels de mercure.* — L'hydrate de nickel ne produit aucune action à froid sur les solutions de *bichlorure* et *bibromure de mercure;* mais à chaud il en déplace une partie du sel pendant qu'il se dissout. Dans une solution de *sulfate mercurique* il en déplace du turbith minéral $SO^4Hg.HgO$, et dans une solution de *nitrate mercurique* il produit une poudre jaune cristallisée formée par le nitrate basique de mercure

$$(NO^3)^2Hg.HgO.H^2O.$$

Hg : 72-71,9; N^2O^6 : 21,3-21,1. Le carbonate de nickel conduit au même résultat.

2° *Sels de cuivre.* — L'hydrate de nickel opposé aux sels de cuivre y déplace complètement tout le cuivre sous forme d'un sel tétracuivrique, et il passe en dissolution. L'oxyde vert-olive et le carbonate de nickel produisent le même résultat.

Avec le *chlorure de cuivre* on obtient le composé

$$CuCl^2.3CuO.3H^2O$$

sous forme d'une poudre bleue amorphe si l'on fait réagir l'hydrate ou le carbonate, et sous forme d'un corps bleu cristallisé en petites lamelles hexagonales si l'on fait agir à chaud l'oxyde vert de nickel :

Cu, 59,2-59; Cl, 16,3-16,45. Calculé : Cu, 59,4; Cl, 16,7.

Le *bromure cuivrique* donne un composé cristallisé

$$CuBr^2.3CuO.3H^2O$$

(Cu : 49,2-49,3; Br : 30,7-30,8. Calculé : Cu, 49; Br, 31,1), sous forme de lamelles hexagonales bleu vert.

Le *nitrate de cuivre* abandonne le composé

$$(NO^3)^2Cu.3CuO.3H^2O$$

(CuO : 66. Calculé : 66,2) et le *sulfate de cuivre* fournit les aiguilles caractéristiques de sulfate tétracuivrique

$$SO^4Cu.3CuO.4H^2O.$$

3° *Sels de zinc.* — J'ai cherché à voir si l'action de l'hydrate de nickel, qui conduit, dans le cas des solutions des sels de cuivre, à un sel basique simple, était particulière à ces sels, et pour cela je l'ai fait réagir sur les sels de zinc. Le résultat a été identique. L'hydrate de nickel opposé à chaud aux solutions du chlorure de zinc en précipite l'oxychlorure $ZnCl^2.3ZnO.3H^2O$ sous forme de fines aiguilles blanches.

Zn : 59,7-59,3; Cl : 16-15,8. Calculé : Zn, 60; Cl, 16,3.

Le sulfate de zinc laisse déposer de même le sulfate basique de zinc.

$$SO^4Zn.3ZnO.8H^2O.$$

ZnO : 61,7-61,9; SO^3 : 14,6-14,9. Calculé : ZnO, 62,5; SO^3, 15,4.

L'action de l'hydrate de nickel n'est donc pas parallèle à l'action de l'hydrate de cuivre ou de l'oxyde de mercure. Elle ne conduit jamais à la formation d'un sel basique mixte; elle produit un sel basique simple.

CONCLUSIONS.

I. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que les actions exercées par l'oxyde de mercure, les hydrates

de cuivre et de nickel sur les solutions aqueuses des sels métalliques sont assez variées.

Dans une Note publiée aux *Comptes rendus* [1], M. P. Sabatier a classé en six types distincts les réactions que peut fournir l'action d'un hydrate ou d'un oxyde métallique sur les solutions des divers sels. Je les ai à peu près tous rencontrés au cours de ces recherches.

L'action prédominante est la formation de sels basiques simples ou de sels basiques mixtes, avec déplacement total ou partiel de l'oxyde en dissolution.

II. J'ai obtenu pour la première fois à l'état cristallisé la plupart des sels basiques mixtes du mercure et des métaux suivants :

cuivre, zinc, nickel, manganèse, cadmium,

les chlorures, bromures, nitrates et sulfates basiques mixtes de cuivre et des métaux suivants :

zinc, nickel, cobalt, manganèse, cadmium.

III. Ces sels basiques mixtes peuvent être considérés comme les sels normaux d'un oxyde mixte condensé, au même titre que les sels basiques simples, que l'on regarde comme les sels normaux d'hydrates condensés. Aussi est-il possible d'espérer la formation d'oxydes du type

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & Cu & & & & Cu & & & & Cu & & & & M'' & & \\ & / & & \backslash & & / & & \backslash & & / & & \backslash & & / & & \backslash & \\ OH & & & & O & & & & O & & & & O & & & & OH \end{array}$$

auxquels correspondraient les sels basiques mixtes que j'ai décrits, etc.

IV. L'examen de la composition et de la nature cristalline des différents sels basiques mixtes ou simples que j'ai obtenus montre qu'il existe entre eux des relations d'iso-

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXII, 24 juin 1901.

morphisme très étroites confirmant très nettement les analogies qui existent entre la plupart des métaux.

J'ai montré que les nitrates mixtes du cuivre et des autres métaux étaient tous isomorphes entre eux et isomorphes du nitrate tétracuivrique.

L'examen cristallographique des nitrates basiques mixtes de mercure et des métaux nickel, cobalt, manganèse, montre l'analogie parfaite qui existe entre ces trois éléments. Cette analogie est encore révélée pour le mercure et le plomb dans les nitrates basiques

$$(NO^3)^2Hg.HgO.H^2O \quad \text{et} \quad (NO^3)^2Pb.PbO.H^2O.$$

Je rappellerai enfin les relations d'isomorphisme très étroites qui existent entre les sulfates basiques mixtes nickelo-cuprique et cobalto-cuprique, et celles que révèle l'examen des bromures mixtes

$$ZnBr^2.3CuO.3H^2O, \quad NiBr^2.3CuO.4H^2O, \quad CoBr^2.3CuO.3H^2O$$

montrant la possibilité du remplacement du Zn par le Ni et le Co.

Tous ces faits sont parfaitement conformes à la loi de Mitcherlish et aux nombreuses vérifications qu'elle a déjà reçues.

RECHERCHES SUR LE GENTIANOSE;

PAR MM. EM. BOURQUELOT ET H. HÉRISSEY.

En étudiant le suc de racine fraîche de gentiane jaune (*Gentiana lutea* L.), Arthur Meyer réussit, en 1881 ([1]),

([1]) *Ueber Gentianose* (*Zeitschrift für physiol. Chemie*, t. VI, 1882, p. 135).

à isoler, à l'état cristallisé, un produit sucré qu'il estima être un nouveau sucre, et qu'il désigna sous le nom de *gentianose*.

Si l'on examine avec attention les quelques données du chimiste allemand, on est surpris du peu de précision des arguments qu'il invoque à l'appui de cette conclusion; et la première pensée qui vient à l'esprit, c'est que, peut-être, il n'a pas toujours expérimenté sur un même principe.

Deux propriétés seulement, en effet, parmi celles qu'il attribue au gentianose, pouvaient se rapporter réellement à un corps nouveau : la saveur de ce corps, qui était à peine sucrée, et son point de fusion, qui était de 210°C. Toutes les autres s'appliquaient parfaitement au sucre de canne.

C'est ainsi qu'il le décrit comme dextrogyre, avec un pouvoir rotatoire de +65°, 7, par conséquent sensiblement égal à celui du sucre de canne (+ 66°, 5); comme ne réduisant pas la liqueur cupro-potassique et fermentant au contact de la levure de bière; comme donnant, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique étendu bouillant, un produit lévogyre possédant un pouvoir rotatoire de —20°, 7 et un pouvoir réducteur égal à celui du glucose : tout comme le sucre interverti obtenu avec le sucre de canne dans les mêmes conditions.

En tout cas, il était permis de se demander si le corps signalé par Meyer, dont cinq propriétés sur sept rappellent si bien celles du sucre de canne, n'était pas ce dernier principe, très commun, comme on sait, chez les végétaux.

D'ailleurs, la composition du gentianose, à supposer qu'il existât, ses rapports avec les autres sucres actuellement connus, tout cela restait à étudier, en sorte que le travail de Meyer était à reprendre entièrement.

L'extraction des sucres analogues au sucre de canne

présente des difficultés particulières. Ces composés sont des aliments de réserve, et les tissus qui les contiennent, renferment en même temps, tout au moins à certaines époques de la végétation, des ferments solubles hydratants susceptibles de les hydrolyser. Un simple écrasement des tissus, la dessiccation même, suffisent donc à mettre en contact ferments et sucres, de sorte que ces derniers peuvent alors être détruits partiellement ou en totalité, et échapper à l'analyse.

Pour éviter ces inconvénients, l'un de nous a imaginé une méthode très simple ([1]), généralement applicable à la recherche des principes immédiats dans les plantes fraîches, qui repose sur ce que les ferments solubles sont presque instantanément détruits par l'alcool bouillant. Veut-on l'appliquer à un organe dans lequel on soupçonne l'existence d'un polysaccharide ou d'un glucoside, on porte de l'alcool à l'ébullition et l'on découpe l'organe frais en en faisant tomber, au fur et à mesure, les morceaux dans le liquide bouillant. Le principe cherché, s'il est soluble, se retrouvera intact dans l'alcool.

En collaboration avec M. Nardin, il a appliqué avec succès cette méthode à la recherche du gentianose dans la racine fraîche de gentiane ([2]), c'est-à-dire qu'un principe sucré a été isolé et obtenu à l'état cristallisé, qui entrait en fusion à 207°-209°, chiffre très voisin, par conséquent, de celui qui a été trouvé par Meyer.

Ce principe avait également une saveur très peu sucrée, mais, tout en étant dextrogyre, il présentait un pouvoir

---

([1]) Ém. Bourquelot, *Sur quelques données nouvelles relatives à la préparation des principes actifs des végétaux* (*Congrès international de Médecine de* 1900. Section de thérapeutique, p. 520).

([2]) Ém. Bourquelot et L. Nardin, *Sur la préparation du gentianose* (*Comptes rendus,* t. CXXVI, 1898, p. 280).

rotatoire bien inférieur à celui du sucre de canne :

$$(\alpha_D = +31^\circ,15 \text{ et } +31^\circ,27),$$

ce qui le différenciait nettement de ce dernier sucre.

Au surplus, le sucre en question se conduisait, au contact soit de l'invertine, soit du liquide fermentaire de l'*Aspergillus niger,* autrement que les polysaccharides connus jusqu'ici : dans le premier cas, il était hydrolysé partiellement; dans le second, il l'était complètement ([1]). Il se trouvait donc démontré que la racine fraîche de gentiane renfermait un composé sucré particulier.

Comme ce sucre nous paraissait intéressant à divers titres, nous en avons fait une étude approfondie dans le but d'en fixer le mode de préparation, d'en déterminer les propriétés et la constitution, et aussi de déterminer la nature, les propriétés et la constitution de ses produits d'hydrolyse sous l'action des acides et des ferments.

1. Préparation du gentianose.

Pour obtenir du gentianose, il faut s'adresser à la racine fraîche de gentiane jaune, et non à la racine desséchée du commerce, dans laquelle ce sucre a en grande partie disparu et se trouve mélangé à des principes colorés qui en rendraient la séparation à peu près impossible. La racine fraîche paraît d'ailleurs en renfermer des quantités variables suivant les époques de l'année.

Voici d'abord la méthode de préparation qu'ont suivie Bourquelot et Nardin.

On met de l'alcool à 95° dans un ballon et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition. On découpe alors la

---

([1]) Em. Bourquelot, *Sur la physiologie du gentianose; son dédoublement par les ferments solubles* (*Comptes rendus,* t. CXXVI, 1898, p. 1045).

racine fraîche en tranches minces que l'on fait tomber, au fur et à mesure, dans l'alcool bouillant; après quoi, on relie le ballon à un réfrigérant ascendant, et l'on continue l'ébullition pendant 20 à 25 minutes.

Après refroidissement, on exprime, on filtre et l'on distille pour retirer l'alcool. Comme le liquide restant dans l'alambic est acide, on l'agite avec une petite quantité de carbonate de calcium précipité, et l'on filtre de nouveau. On évapore enfin au bain-marie en consistance d'extrait.

Si l'on abandonne cet extrait à lui-même, on voit, au bout d'un temps assez long (environ 2 mois, si l'on ne peut pas amorcer), se former des cristaux dans toute la masse. On dissout, au bain-marie, l'extrait dans la plus petite quantité d'eau possible (la moitié de son poids); on verse la solution dans un ballon, puis on ajoute, toujours à chaud, de l'alcool à 95° (4 fois et demie le poids de l'extrait). On laisse reposer à la température du laboratoire pendant une quinzaine d'heures, puis on décante le liquide pour le séparer d'un précipité visqueux qui s'est fixé sur les parois du ballon.

La cristallisation commence aussitôt après; elle se fait très lentement et ne peut être considérée comme terminée qu'au bout de 15 à 20 jours. Les cristaux forment une croûte blanche adhérente. On les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool fort.

La marche, telle que nous venons de la décrire, ne réussit pas toujours, peut-être à cause des variations qui se produisent, au cours de la végétation, dans les proportions respectives des divers principes immédiats que contient la racine de gentiane.

Elle a parfaitement réussi avec de la racine récoltée en juillet, aux environs de Belfort. Mais, avec de la racine récoltée en octobre et au commencement de novembre, dans le Jura et le Doubs, l'extrait alcoolique obtenu s'étant rempli de cristaux de gentiopicrine, il a fallu la modifier

de façon à éliminer ce dernier principe. La méthode est ainsi devenue une méthode permettant d'obtenir à la fois la gentiopicrine et le gentianose. Voici la suite des opérations qu'elle comporte lorsqu'on veut séparer le gentianose. Pour plus de clarté, nous reprenons le traitement de la racine à l'origine, en l'appliquant à 1^{kg}.

Dans un ballon de 3^{l} de capacité, on introduit 2^{l} d'alcool à 95° et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition. On découpe la racine en menus morceaux que l'on fait tomber dans l'alcool bouillant; on met le ballon en relation avec un réfrigérant à reflux et l'on continue l'ébullition pendant une demi-heure.

Après refroidissement, on décante; on exprime la racine fortement à la presse, on réunit les solutions et l'on filtre.

On obtient ainsi 2300^{cm^3} à 2400^{cm^3} de liquide que l'on distille pour en retirer l'alcool. On sature le résidu avec du carbonate de calcium précipité, on filtre, on évapore en consistance sirupeuse (poids du sirop : 120^{g}), et l'on abandonne à la température du laboratoire.

Pour accélérer la cristallisation, il suffit d'amorcer le sirop avec de la gentiopicrine antérieurement obtenue. Quand la masse est devenue presque solide, par suite de la formation des cristaux, on sépare ces derniers en les essorant à la trompe sur un entonnoir de Buchner. Ces cristaux sont en longues aiguilles enchevêtrées et se distinguent facilement des cristaux de gentianose, qui sont massifs. Quant à celui-ci, il reste en solution dans les liqueurs mères.

Ces liqueurs, qui présentent la consistance d'un sirop épais, sont versées dans un flacon de capacité convenable et additionnées d'alcool à 95°. On agite et on laisse reposer.

Le mélange ne tarde pas à se séparer en deux portions : l'une de consistance d'extrait, fortement colorée, occupe le fond du vase; l'autre liquide, limpide et à peine moins foncée que la précédente, occupe la partie supérieure. On

décante celle-ci, on la distille pour retirer l'alcool et l'on concentre le résidu au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait mou. 1^{kg} de racine fraîche de gentiane en fournit de 50^{g} à 60^{g}. On reprend cet extrait à l'ébullition à reflux par de l'alcool à 95° : une première fois par 300$^{cm^3}$, une seconde fois par 100$^{cm^3}$ de cet alcool pour 100^{g} d'extrait. On filtre les liqueurs alcooliques, on les laisse reposer quelques jours, on les sépare, par décantation, du vernis qui s'est fixé aux parois du vase et on les abandonne dans un flacon bien bouché.

La cristallisation est très lente et peut durer plusieurs mois. Nous avons ainsi obtenu, dans cette première opération, en partant de 21^{kg} de racine fraîche de gentiane, 50^{g} de cristaux constitués par du gentianose presque pur. Après une seule recristallisation dans l'alcool à 80°, il présentait un pouvoir rotatoire de + 31°,6.

2. — Présence simultanée du gentianose et du saccharose dans la racine fraîche de gentiane.

Le résidu du traitement par l'alcool à 95° était encore très abondant; il était presque pulvérulent et de couleur jaune clair. Quelques essais (examen au polarimètre après défécation; traitement par l'acide sulfurique étendu bouillant) nous ayant fait supposer qu'il pouvait bien renfermer encore soit du gentianose, soit un autre polysaccharide, nous eûmes l'idée de le traiter à l'ébullition par de l'alcool méthylique, avec l'espoir que ce liquide serait un meilleur dissolvant; et, de fait, ce traitement nous amena à séparer tout d'abord, non pas de nouveau gentianose, mais une certaine proportion d'un sucre qui était du saccharose, ainsi qu'il ressort de ce qui suit :

Le résidu a été traité à trois reprises différentes par l'alcool méthylique bouillant, puis les liqueurs méthyliques ont été réunies et filtrées. Comme au bout de

quelques jours il n'y avait pas encore apparence de cristallisation, on a ajouté un égal volume d'éther, en le faisant couler de façon à ne pas le mélanger avec la solution méthylique. Presque aussitôt, des cristaux ont commencé à se déposer sur les parois du vase, et surtout à la hauteur de la surface de séparation des deux liquides. Il s'en est ainsi déposé une quinzaine de grammes, que l'on a d'abord débarrassés, en les traitant par de petites quantités d'alcool méthylique bouillant, d'une masse extractive brune qui les souillait. On les a alors redissous à chaud dans une quantité strictement suffisante d'alcool méthylique renfermant 12 à 13 pour 100 d'eau, et, cette fois, on a obtenu des cristaux assez volumineux et complètement blancs.

Ce sucre présentait tout à fait l'apparence du sucre de canne. Il fondait à 179°-180° (corr.). Il possédait un pouvoir rotatoire de + 66°, 2 (trois déterminations ont donné : 66°, 4, 65°, 7 et 66°, 6), sans multirotation; il ne réduisait pas la liqueur cupro-potassique et donnait, après interversion par l'acide sulfurique étendu, un mélange de sucres réducteurs dont la rotation égalait exactement celle du produit fourni par du sucre de canne dans les mêmes conditions de dilution et d'hydrolyse.

A ce moment de nos opérations, nous avions donc isolé successivement du gentianose et du sucre de canne. C'est là un fait qui vient singulièrement à l'appui de la première hypothèse que nous avons émise en analysant le travail de Meyer : à savoir que ce chimiste a vraisemblablement eu entre les mains, et séparément, ces deux sucres qu'il a confondus en une seule espèce chimique à laquelle il a attribué les propriétés de l'un et de l'autre.

La présence de saccharose ajoute d'ailleurs considérablement aux difficultés que l'on rencontre dans la préparation du gentianose. En suivant très exactement nos indications, on arrivera sans doute, à peu près certainement, aux mêmes résultats; mais si l'on veut éviter tout mécompte,

il ne faudra pas négliger de s'assurer à chaque nouvelle cristallisation, par un essai au polarimètre, de la nature du produit cristallisé.

Les deux sucres paraissent se déposer par portions successives. C'est ainsi qu'après avoir recueilli, comme on l'a vu, d'abord 50g de gentianose, puis 15g de saccharose, nous avons encore pu, en variant les dissolvants, retirer des résidus d'abord une centaine de grammes de gentianose presque pur, puis 35g environ de sucre de canne, puis encore 40g à 50g de gentianose.

3. — Propriétés du gentianose.

A. Propriétés physiques. — Le gentianose cristallise à l'état anhydre. On peut l'obtenir cristallisé, soit à l'aide

Fig. 1.



de l'alcool, comme on l'a vu, soit à l'aide de l'eau par évaporation dans le vide de sa solution aqueuse. Dans ce dernier cas, il se présente en lamelles carrées ou rectangulaires (*fig.* 1). C'est un corps très stable à l'air, ne prenant pas l'humidité, et possédant une saveur très peu sucrée.

Il est dextrogyre, sans présenter de phénomène de mul-

tirotation. Les déterminations que nous avons effectuées à la température ordinaire (15° à 20°), en solution aqueuse à 2 ou 3 pour 100, sur des produits divers et purifiés, nous ont donné les chiffres suivants : 31°,15; 31°,27; 31°,48; 31°,60; 32°,10; soit en moyenne : $\alpha_D = +31°,50$.

Le gentianose est très soluble dans l'eau; presque insoluble dans l'alcool à 95°, lorsqu'il est pur; soluble dans l'alcool dilué et d'autant plus que celui-ci renferme plus d'eau.

Chauffé, le gentianose fond à 207°-209° (chiffre corrigé).

B. Propriétés chimiques; action des ferments et des acides dilués. — Le gentianose ne donne pas d'acide mucique lorsqu'on le traite à chaud par l'acide azotique étendu (densité = 1,15).

Le gentianose ne réduit pas la liqueur cupro-potassique, mais, traité par certains ferments solubles ou par l'acide sulfurique étendu à l'ébullition, il est hydrolysé en donnant des sucres réducteurs. L'étude de ces hydrolyses, variables suivant les agents employés, est très instructive. C'est elle, en effet, qui nous a mis sur la voie de la constitution du gentianose : aussi les décrirons-nous avec quelques détails.

a. Action hydrolysante des ferments solubles sur le gentianose : 1° *Liquide fermentaire de l'*Aspergillus niger (1) :

Gentianose	1g
Liquide d'*Aspergillus* saturé de thymol, quantité suffisante pour faire	50cm³

Le mélange est abandonné à la température du labora-

---

(1) La préparation de ce liquide, ainsi que celle de l'invertine dont il est question plus loin, ont déjà été données en différents endroits. On les trouvera en particulier dans *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (6), t. VII, 1898, p. 369.

toire (10° à 15°). On suit la marche de l'hydrolyse au polarimètre (tube de $0^m,2$).

Rotation primitive du mélange	....	$\alpha = +1°,15'$
»	après 1 heure 30 minutes....	$\alpha = +0,20$
»	» 2 heures 10 minutes...	$\alpha = +0,\ 2$
»	» 2 heures 40 minutes...	$\alpha = -0,\ 6$
»	» 36 heures............	$\alpha = +0,\ 6$

La rotation, d'abord droite, devient donc gauche dans l'espace de quelques heures, puis revient à droite. Au bout de 36 heures, l'action est terminée. A ce moment, la rotation est de $+6'$ ($t = 11°$) et l'essai à la liqueur cupropotassique accuse la formation de $1^g,085$ de sucre réducteur calculé en dextrose.

Dans un autre essai, effectué à l'étuve ($t = 38°$ à $40°$), et qu'on a fait durer 2 jours, on a abouti aux mêmes résultats : rotation $+4'$ à $+6'$ et sucres réducteurs $1^g,085$.

On voit, d'après ce dernier chiffre (1,085), que la proportion de sucres réducteurs obtenus (en supposant que ces sucres aient un pouvoir réducteur à peu près égal à celui du sucre interverti), correspondait assez bien à une hydrolyse complète, que le gentianose fût un hexobiose (chiffre théorique : 1,052) ou un hexotriose (1,071), ou même un hexotétrose (1,081).

D'autre part, en réfléchissant au passage à gauche de la rotation primitivement droite, et à son retour à droite vers la fin de l'hydrolyse, nous eûmes la pensée que le produit définitif devait contenir à la fois du dextrose et du lévulose.

Et, de fait, si l'on admet que, l'hydrolyse terminée, la solution renferme $\frac{2}{3}$ du premier et $\frac{1}{3}$ du second de ces sucres, et si l'on cherche, par le calcul, quelle déviation doit donner une telle solution à la température de 11°, à laquelle l'observation a été faite, on trouve pour $l = 2$

$$\alpha = +9',$$

déviation qui est, comme on le voit, très rapprochée de la déviation observée dans les essais.

Mais peut-être n'y avait-il là qu'une concordance toute fortuite. Il fallait, avant de se prononcer, déterminer la nature des sucres d'hydrolyse. Pour cela, nous avons soumis à l'action du liquide d'*Aspergillus* une nouvelle et plus forte proportion de gentianose :

Gentianose.............................	10^{g}
Liquide d'*Aspergillus*..................	250^{cm^3}
Eau distillée, quantité suffisante pour faire	400^{cm^3}

La solution étant saturée de thymol, on l'abandonne à l'étuve à 25°-30° pendant 48 heures, temps largement suffisant pour que l'action soit terminée.

Le liquide est filtré, puis distillé dans le vide, ce qui fournit un extrait à peine teinté de jaune, que l'on reprend successivement par 50^{cm^3} d'alcool absolu bouillant et par 50^{cm^3} d'alcool à 98° également bouillant.

Les liqueurs alcooliques filtrées après complet refroidissement et abandonnées à la température du laboratoire ont donné, en quelques jours, des cristaux en assez grande quantité.

Ces cristaux ont été réunis, essorés, lavés à l'alcool à 95°, puis à l'éther, et finalement séchés dans le vide sulfurique. Le pouvoir rotatoire de ces cristaux a été trouvé : $\alpha_D = +49°,05$.

Données numériques :

$$v = 15,02; \quad l = 2; \quad p = 0,301; \quad \alpha = +1°,966.$$

Supposant que le produit n'était pas complètement pur, on l'a soumis à une recristallisation dans l'alcool à 98° et, cette fois, on a obtenu : $\alpha_D = +52°,3$.

Données numériques :

$$v = 15,02; \quad l = 2; \quad p = 0,299; \quad \alpha = +2°,0833.$$

Dans les deux cas on a observé le phénomène de la multirotation.

On avait donc bien affaire à du dextrose, ce qui a encore été confirmé par le point de fusion de l'osazone obtenue à partir du produit cristallisé, point de fusion qui a été trouvé égal à 202° (corr.), moyenne de plusieurs déterminations.

D'autre part, les liqueurs alcooliques, débarrassées des cristaux de glucose, ont été distillées dans le vide. On a repris le résidu par 20 parties d'eau distillée et additionné la solution obtenue, d'hydrate de chaux en proportion convenable à la température de 32° à 33°, conformément aux indications données par MM. Jungfleisch et Lefranc, pour la préparation du lévulosate de chaux.

On a filtré, puis maintenu le liquide à la température de 0° pendant quelques heures. Il s'est déposé des cristaux présentant, au microscope, les caractères des cristaux de lévulosate de chaux.

Ce produit a d'ailleurs été obtenu en plus grande proportion dans une des hydrolyses exposées ci-après, ce qui a permis, comme on le verra, de caractériser définitivement le lévulose.

Enfin, un essai cryoscopique, effectué avec l'eau comme dissolvant, a montré que le poids moléculaire du gentianose correspondait bien à 3^{mol} d'hexoses et à la formule

$$C^{18}H^{32}O^{16};$$

Poids moléculaire trouvé	494,3
Poids moléculaire calculé	504,0

Données numériques :

$$p = 4^{g},008; \qquad \Delta = 0^{\circ},15.$$

2° *Invertine de la levure haute.* — L'action de l'invertine sur le gentianose, qui avait déjà fait l'objet des recherches de l'un de nous en 1898, a été étudiée de nouveau, en opérant sur 10^{g} de gentianose :

Gentianose.............................	10^{g}
Macéré de levure tuée par l'alcool.........	125^{cm^3}
Eau distillée, quantité suffisante pour faire	400^{cm^3}

La solution ayant été additionnée d'une quantité de thymol suffisante pour la saturer, on l'a maintenue à l'étuve à 30°-35° pendant 5 jours, temps au bout duquel l'action fermentaire était complètement arrêtée. La solution était devenue lévogyre et l'examen polarimétrique, effectué dans le tube de $0^m,2$, accusait une déviation de $-1°16'$, soit $-1°,266$ ($t=9°$).

Dans les recherches auxquelles il est fait allusion plus haut, l'examen de l'action de l'invertine avait été fait sur une solution renfermant 2^g de gentianose pour 100. La déviation observée après l'arrêt de l'hydrolyse était de $-1°$, ce qui correspond à $-1°15'$ pour une solution à 2,5 pour 100 comme ci-dessus. Les résultats sont donc identiques.

Différant en cela du liquide fermentaire de l'*Aspergillus,* l'invertine ne provoque donc qu'une hydrolyse incomplète du gentianose. L'action s'arrête définitivement quand le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur des produits obtenus atteignent une valeur déterminée comme si, dans cette action, il y avait formation d'un composé intermédiaire à molécule moins complexe que le gentianose, un biose, par exemple, composé inattaquable par l'invertine.

Ces différences que nous venons d'observer entre l'action du liquide d'*Aspergillus* et celle de l'invertine, nous allons les retrouver entre l'action de l'acide sulfurique à 30 pour 1000 et celle de ce même acide à 2 pour 1000.

b. ACTION HYDROLYSANTE DE L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU SUR LE GENTIANOSE : 1° *Acide sulfurique à* 30 *pour* 1000. — On a fait un mélange composé de :

Solution de gentianose à 4 pour 100........	10^{cm^3}
Solution d'acide sulfurique à 60 pour 1000...	10^{cm^3}

que l'on a chauffé en tube scellé à l'autoclave, pendant 2 heures vers 110°. Le liquide s'était coloré, en même temps qu'il s'était fait un très léger dépôt brun.

Cette coloration n'a pas permis de faire une lecture précise au polarimètre. On a pu voir cependant qu'il y avait déviation à droite et que la rotation était comprise entre 40 et 50 minutes ($l = 2$; $t = 10^\circ$).

L'essai à la liqueur cupro-potassique accusait, d'autre part, un pouvoir réducteur correspondant à 2^g de dextrose pour 100^{cm^3}.

Nous avions donc des produits d'hydrolyse ayant, à très peu près, le même pouvoir réducteur que ceux de l'hydrolyse par le liquide d'*Aspergillus*, et un pouvoir dextrogyre beaucoup plus fort. Mais cette dernière différence s'explique aisément : ces produits, comme nous l'avons déjà vu, renferment du lévulose, et ce sucre lévogyre, très sensible à l'action des acides minéraux chauds, est profondément altéré dans les conditions de l'expérience.

2° *Acide sulfurique à* 2 *pour* 1000. — Plusieurs séries d'essais ont été faites. Voici l'une d'elles en détail :

Gentianose	1^g
Acide sulfurique à 2 pour 1000, quantité suffisante pour faire	50^{cm^3}

On chauffe en tube scellé, pendant 10 minutes, au bain-marie bouillant. Après refroidissement, le liquide est examiné au polarimètre ($t = 10^\circ$ et $l = 2$). On trouve : $\alpha = -1^\circ 4'$. De plus, le liquide réduit la liqueur cupro-potassique comme s'il renfermait $0^g,79$ de dextrose.

Dans deux autres essais, effectués en même temps que le précédent, on a fait durer l'action de la chaleur pendant 20 minutes pour l'un, et pendant 40 minutes pour l'autre.

La rotation et le pouvoir réducteur n'ont pas changé sensiblement, de telle sorte qu'on était fondé à supposer l'action hydrolysante de l'acide sulfurique à 2 pour 1000 et à la température de 100°, comme arrivée à son terme.

Dans une autre série d'essais analogue, la proportion de gentianose était de 4 pour 100, double, par conséquent, de la proportion ci-dessus. On a obtenu, comme rotation, —2°14′ et, comme sucres réducteurs (exprimés en dextrose), 1g,61, chiffres sensiblement doubles des précédents.

L'acide sulfurique très étendu (2 pour 1000) agit donc de même que l'invertine et provoque une hydrolyse incomplète du gentianose.

Cette action est bien incomplète; car, si, après avoir neutralisé les solutions par du carbonate de calcium, on ajoute du liquide d'*Aspergillus,* l'hydrolyse reprend et se continue jusqu'à ce qu'on ait atteint les pouvoirs rotatoire et réducteur qu'on obtient en faisant agir ce liquide sur le gentianose.

Restait à déterminer la nature des produits de cette hydrolyse incomplète :

1° *Sucres produits dans l'hydrolyse incomplète du gentianose : lévulose et gentiobiose.* — Nous nous sommes servis, pour cela, en premier lieu, des produits que nous a fournis l'action de l'acide sulfurique à 2 pour 1000.

Le liquide acide est d'abord neutralisé par addition d'un excès de carbonate de calcium précipité; après quoi, on filtre et l'on distille dans le vide partiel jusqu'à consistance sirupeuse.

Le sirop est alors épuisé successivement par l'alcool absolu bouillant et par l'alcool à 95°, également bouillant. La partie non dissoute, après refroidissement, est mise de côté pour être étudiée à part.

Les liqueurs alcooliques étaient fortement lévogyres; abandonnées pendant plusieurs jours à la température du laboratoire, elles n'ont pas donné de cristaux, même après avoir été amorcées avec du dextrose anhydre cristallisé, ce qui indiquait déjà une différence essentielle avec les solutions analogues obtenues dans le traitement des

produits provenant de l'hydrolyse par l'*Aspergillus*.

On a chassé l'alcool par évaporation et dosé le sucre réducteur dans le résidu; on a fait, avec ce résidu et de l'eau distillée, une solution renfermant environ 3^g de sucre pour 60^{cm^3}; on a porté cette solution à 33° et on l'a additionnée de $2^g,20$ d'hydrate de chaux pulvérulent; on a agité le mélange et jeté sur un filtre, après quoi le liquide filtré a été refroidi à 0°.

Au bout de 1 ou 2 heures, le liquide s'était rempli de cristaux en aiguilles, que l'on a essorés et lavés rapidement avec aussi peu d'eau glacée que possible. Ces cristaux ont été délayés ensuite dans de l'eau distillée, puis décomposés par un petit excès d'acide oxalique, excès que l'on a précipité par addition, dans le mélange, d'une quantité suffisante de carbonate de calcium.

On a filtré et obtenu ainsi un liquide limpide et incolore dans lequel on a dosé le sucre réducteur à l'aide de la liqueur cupro-potassique. La proportion de ce sucre (calculé comme lévulose) était de $1^g,389$ pour 100^{cm^3}.

D'autre part, on a examiné ce même liquide au polarimètre et l'on a trouvé : $\alpha = -2°44' (t = 7°)$. Cette valeur répond, pour le sucre dissous, à un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -98°,3$.

Données numériques :

$$\alpha = -2°,733; \quad v = 100; \quad p = 1,389; \quad l = 2.$$

Or ce chiffre représente sensiblement le pouvoir rotatoire du lévulose à la température de l'observation.

Dans un autre essai, on a pu, du reste, en amorçant les solutions alcooliques avec un peu de lévulose cristallisé, provoquer la cristallisation du sucre dissous.

Il était donc définitivement établi que le gentianose hydrolysé partiellement ou complètement donne du lévulose.

2° *Sucre intermédiaire : gentiobiose.* — Pour mettre

en évidence le sucre intermédiaire que, d'après nos expériences, nous supposions devoir constituer la portion non dissoute par l'alcool absolu et l'alcool à 95°, nous avons redissout cette portion dans la plus petite quantité possible d'alcool à 80°. Après filtration, on a distillé la solution dans le vide partiel, jusqu'à consistance sirupeuse, puis traité le sirop par l'alcool absolu bouillant pour enlever les dernières traces de lévulose qu'il pouvait encore renfermer.

Il est resté un produit presque incolore. Nous avons multiplié les essais pour en provoquer la cristallisation, employant comme dissolvants tantôt l'alcool méthylique, tantôt l'alcool éthylique à différents degrés. Après plusieurs mois d'attente, la cristallisation ne paraissant pas devoir se faire, nous nous sommes décidés à étudier le produit amorphe et nous avons pu établir que ce produit était une espèce chimique se comportant comme un hexobiose. Nous l'avons appelé *gentiobiose* (1).

4. — Gentiobiose.

Mais la cristallisation s'étant produite depuis, spontanément, et cela au bout de plus d'une année, au sein des différentes solutions abandonnées dans le laboratoire, c'est le gentiobiose cristallisé et sa préparation que nous allons décrire.

Remarquons d'ailleurs qu'il est facile, aujourd'hui, de préparer ce sucre à l'état cristallisé, le premier gentiobiose obtenu permettant d'amorcer les solutions : la cristallisation se fait alors dans l'espace de quelques jours.

Ajoutons enfin que le gentiobiose diffère, par quelques-unes de ses propriétés, suivant le dissolvant, alcool méthylique ou alcool éthylique, dans lequel il a cristallisé.

---

(1) *Sur la constitution du gentianose* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 4 mars 1901, p. 571).

Étudions, en premier lieu, le gentiobiose cristallisé dans l'alcool méthylique.

On a vu plus haut que, dans les produits de l'action de l'acide sulfurique à 2 pour 1000 sur le gentianose, le gentiobiose constitue la partie résiduelle de l'épuisement par l'alcool à 95° bouillant. Des essais répétés nous ont amenés à adopter définitivement, pour obtenir ce résidu dans de bonnes conditions, la marche suivante

On fait d'abord une solution composée de :

Gentianose........................	10^g
Acide sulfurique à 2 pour 1000, quantité suffisante pour faire...........	100^{cm^3}

On chauffe cette solution au bain-marie bouillant pendant 30 minutes; on laisse refroidir; on neutralise par addition de carbonate de calcium précipité; on filtre et l'on distille le liquide filtré dans le vide partiel. On reprend le résidu à l'ébullition et à reflux, une première fois par 50^{cm^3} d'alcool absolu, puis une deuxième et une troisième fois par 50^{cm^3} d'alcool à 95°. Le lévulose étant ainsi enlevé complètement, on reprend par 50^{cm^3} d'alcool méthylique pur, en laissant bouillir à reflux pendant 20 minutes. La presque totalité se dissout. On filtre bouillant, on laisse refroidir et l'on amorce.

Le gentiobiose cristallise dans l'espace de quelques jours, se rassemblant en petites lentilles semi-sphériques sur les parois du vase. On détache les cristaux, on les lave avec un peu d'alcool méthylique froid et on les dessèche dans le vide. Le rendement est de 4^g à $4^g,50$ pour les 10^g de gentianose.

Pour purifier ce gentiobiose, on le redissout à l'ébullition et à reflux dans une quantité exactement suffisante d'alcool méthylique pur. On filtre bouillant. La cristallisation commence aussitôt. Dès qu'elle est terminée, on

essore à la trompe et l'on fait sécher dans le vide sulfurique.

Le gentiobiose cristallisé dans l'alcool méthylique est blanc, très hygroscopique. Exposé à l'air, il en absorbe rapidement l'humidité et devient sirupeux. Il possède une saveur assez fortement amère. Desséché dans le vide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, il fond à la température de 85°,5 à 86° (corr.). Si l'on chauffe davantage, il se boursoufle, brunit légèrement, diminue de poids, redevient solide et fond de nouveau vers 189°-195° en donnant un liquide jaune transparent.

Il est dextrogyre et présente le phénomène de multirotation, son pouvoir rotatoire étant *plus élevé* au moment de la dissolution. Les rotations suivantes, se rapportant à une solution de 4^g de gentiobiose desséché dans le vide sulfurique pour 100^{cm^3}, montrent les variations que nous avons observées à partir du commencement de la dissolution ($l = 2$, $t = 22°$) :

Après			6 minutes de dissolution..			$\alpha = + 1°18'$
»			25	»	»	$\alpha = + 1°\ 4'$
»	2 heures	30		»	»	$\alpha = + 48'$
»	3	»	30	»	»	$\alpha = + 40'$
»	19	»		»	»	$\alpha = + 40'$

ce qui donne, comme pouvoir rotatoire définitif de ce gentiobiose, $\alpha_D = + 8°,33$.

Au commencement de nos recherches sur le gentiobiose cristallisé dans l'alcool méthylique, voyant ce corps brunir quelques degrés au-dessus de son point de fusion (85°-86°) et se boursoufler, nous en avions conclu que le boursouflement et la diminution de poids qui en était visiblement la conséquence provenaient d'une décomposition. Nous avions donc pensé qu'il ne fallait pas chercher à dessécher ce composé à l'étuve à 100°.

D'autre part, une dessiccation prolongée entre 70° et 80° n'ayant pas fait perdre de poids au produit préalablement

desséché dans le vide sulfurique, il nous avait paru que ce dernier devait représenter du gentiobiose anhydre.

Dans le but de vérifier sa formule, nous avons alors essayé d'en déterminer le poids moléculaire par la méthode de Raoult, en employant l'eau comme dissolvant. Au lieu d'obtenir, comme nous nous y attendions, des chiffres voisins de 342 ($C^{12}H^{22}O^{11} = 342$), nous avons trouvé une première fois 128 et une seconde fois 127,2. Très surpris, nous avons changé de dissolvant et employé l'acide acétique, qui nous a donné 147,2 et 136,2. Ces résultats singuliers nous ont amenés à faire l'analyse organique du produit.

L'analyse a donné en centièmes :

(1)	C	41,31
	H	7,43
(2)	C	40,98
	H	7,44

chiffres qui ne correspondent point à la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11},$$

	Calculé.
C	42,10
H	6,44

mais bien à la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + 2(CH^4O)$, c'est-à-dire à des cristaux renfermant 2^{mol} d'alcool méthylique de cristallisation :

	Calculé.
C	41,37
H	7,38

Il fallait dès lors conclure : 1° que le gentiobiose donne, dans l'alcool méthylique, des cristaux renfermant 2^{mol} de cet alcool; 2° que ces cristaux sont stables dans le vide sulfurique; 3° que la fusion de ces cristaux à 85°,5 est une fusion dans l'alcool méthylique de cristallisation. Il paraissait en outre vraisemblable que le boursouflement

observé au-dessus du point de fusion était dû au départ de l'alcool en vapeur; et, enfin, on pouvait espérer chasser complètement cet alcool en chauffant un temps suffisant vers 100°.

On a donc essayé la dessiccation jusqu'à poids constant entre 100° et 115°; cette dessiccation a donné les résultats suivants :

Première opération : perte de poids pour 100.	15,02
Deuxième opération : perte de poids pour 100.	15,06

soit, en moyenne, 15,04 pour 100. Or 2^mol d'alcool méthylique représentent 15,7 pour 100. La concordance était donc aussi parfaite que possible.

Dans ces conditions, la méthode de Raoult n'était pas applicable au produit cristallisé dans l'alcool méthylique; elle ne pouvait l'être qu'à ce même produit débarrassé au préalable de son alcool de cristallisation.

L'opération a été faite avec 2^g,026 de gentiobiose complètement sec, que l'on a fait dissoudre dans 100^g d'eau. L'abaissement du point de congélation a été trouvé égal à 0°,11-0°,12, soit 0°,115, ce qui correspond à un poids moléculaire de $\frac{18,5 \times 2,026}{0,115} = 325$, chiffre qui n'est pas éloigné, comme on voit, de 342.

Enfin, il a été fait une analyse organique du même gentiobiose, qui a donné en centièmes :

C...............................	42,18
H...............................	6,64

La formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ se trouvait donc confirmée.

Étudions maintenant le gentiobiose cristallisé dans l'alcool éthylique. Pour l'obtenir, on suit d'abord la marche exposée plus haut; mais, une fois le lévulose éliminé, on reprend le résidu par de l'alcool à 90° bouillant. On laisse refroidir et reposer quelques heures, puis on décante. La cristallisation spontanée se fait très lentement; mais, quand on possède déjà du produit cristallisé, on s'en sert

pour amorcer; et alors il suffit de 3 à 4 jours pour qu'elle soit terminée. Les cristaux forment une croûte adhérente aux parois du vase. On purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 90°.

Ce gentiobiose est blanc et de saveur amère. Examiné au microscope, il se présente en longs prismes, souvent pointus aux deux bouts. Desséché dans le vide sulfurique, il ne fond pas au-dessous de 100°, comme le gentiobiose méthylique. Maintenu à 115° jusqu'à poids constant, il n'a perdu que 1,07 pour 100 : on peut donc le considérer comme un produit anhydre. Il fond vers 190°-195°, le point de fusion étant assez difficile à saisir exactement, ce que nous avons également observé pour le gentiobiose méthylique.

Il est dextrogyre et présente aussi le phénomène de multirotation. Mais, à l'inverse de ce qui a lieu avec le sucre cristallisé dans l'alcool méthylique, la rotation est *plus faible* au moment de la dissolution; elle est même gauche tout à fait au début. Les lectures suivantes, faites sur une solution de $3^g,186$ de gentiobiose pour 100^{cm^3}, représentent ces variations ($l = 2$, $t = 22°$) :

Après	6 minutes de dissolution..	$\alpha = -22'$
»	15 » »	$\alpha = -12'$
»	1 heure »	$\alpha = +20'$
»	4 » 30 » »	$\alpha = +30'$
»	6 » » »	$\alpha = +36'$

ce qui donne, la rotation n'ayant plus varié, pour le pouvoir rotatoire de ce gentiobiose, $\alpha_D = +9°,61$.

Une deuxième détermination, portant sur un autre échantillon de gentiobiose préparé également en partant des produits d'hydrolyse par l'acide sulfurique à 2 pour 1000, a donné, pour la température de 22°,

$$\alpha_D = +10°,10.$$

Données numériques :

$$\alpha = 0°,416; \quad v = 5,91; \quad l = 1; \quad p = 0,242.$$

Enfin, une troisième détermination, effectuée sur un échantillon provenant des produits d'hydrolyse par l'invertine, ayant, par conséquent, une autre origine que les précédents, a donné, pour la température de 21° :

$$\alpha_D = + 9^\circ, 76.$$

Données numériques :

$$\alpha = 0^\circ{,}60; \quad v = 15; \quad l = 2; \quad p = 0{,}461.$$

La moyenne de ces trois déterminations est donc

$$\alpha_D = + 9^\circ, 82$$

pour des solutions à 3 ou 4 pour 100 environ et à la température de 21° ou 22°.

On remarquera la différence entre ce chiffre et celui que nous avons donné plus haut pour le gentiobiose méthylique; mais ce dernier, comme nous l'avons établi, renfermait 15,04 pour 100 d'alcool méthylique de cristallisation et, si l'on calcule le pouvoir rotatoire sur le sucre vrai, soit sur $4^g - 0{,}6016$ ou $3^g{,}3984$, on trouve

$$\alpha_D = + 9^\circ, 8.$$

Toutes ces déterminations aboutissent donc à des chiffres identiques, et nous n'avons plus à nous occuper que des propriétés du gentiobiose en général.

Le gentiobiose réduit la liqueur cupro-potassique.

Pour déterminer son pouvoir réducteur, nous avons opéré sur le composé anhydre et nous avons constaté que, pour décolorer 10^{cm^3} de liqueur cuivrique, c'est-à-dire pour équivaloir à $0^g{,}05$ de sucre interverti, il en fallait $0^g{,}081$, chiffre un peu plus faible que celui que nous avions trouvé antérieurement avec le gentiobiose amorphe (0,083). La quantité de maltose qui donne le même résultat en est si rapprochée (0,079) qu'on pourrait presque supposer que ces deux sucres ont le même pouvoir réducteur. Le maltose est, d'ailleurs, le biose actuellement connu qui se rapproche le plus du gentiobiose.

L'acide acétique dilué ne dédouble pas le gentiobiose,

même à 100°. L'essai a été fait avec de l'acide à 5 pour 100 dans un tube scellé qu'on a maintenu plongé dans l'eau bouillante pendant 1 heure.

L'acide sulfurique à 2 pour 1000 est à peu près sans action sur le gentiobiose, même à l'ébullition. Le dédoublement ne se produit nettement qu'avec de l'acide notablement moins dilué. L'acide à 3 pour 100 nous paraît le meilleur hydrolysant, en ce sens qu'il n'amène pas de coloration de la solution sucrée. Son action est pourtant encore assez lente à 100° et, si l'on veut obtenir un dédoublement plus rapide, il est préférable de chauffer à l'autoclave entre 105° et 110°.

1° Il se produit du glucose ordinaire ou dextrose.

Gentiobiose anhydre	$0^g,757$
Acide sulfurique à 3 pour 100, quantité suffisante pour faire	15^{cm^3}

On chauffe 4 heures à l'autoclave à 105°-110° en tube scellé. Après refroidissement, on neutralise avec du carbonate de calcium, on filtre, on distille dans le vide, on reprend par l'alcool à 95°, on évapore, on reprend par de l'alcool méthylique pur et l'on évapore de nouveau jusqu'à consistance sirupeuse. On amorce avec du glucose. L'extrait cristallise en 24 heures. On délaye dans un peu d'alcool à 95°, on essore, on lave d'abord avec de l'alcool à 95°, puis avec un peu d'éther. Finalement, on dessèche dans le vide sulfurique.

Le pouvoir rotatoire de ce sucre a été trouvé égal à $+51°,79$. C'était donc bien du glucose.

Données numériques :

$$\alpha = +40' \text{ ou } 0°,666; \quad v = 11^{cm^3},82; \quad l = 1; \quad p = 0,152.$$

2° Le dédoublement se fait en 2^{mol} de glucose.

Gentiobiose	$0^g,4158$
Acide sulfurique à 3 pour 100, quantité suffisante pour faire	20^{cm^3}

On chauffe à l'autoclave en tube scellé vers 110° pendant 3 heures. On laisse refroidir et l'on examine au polarimètre.

On a trouvé pour $l = 2$

$$\alpha = +2°18'.$$

Or 0g,4158 de gentiobiose doivent donner 0g,4376 de glucose, si l'on admet que le phénomène se passe selon l'équation

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6,$$

et 0g,4376 de glucose dans 20cm³ répondent à une rotation de

$$\frac{52,5 \times 2 \times 0,4376}{20} = +2°,29 = +2°17',8.$$

La concordance est donc absolue.

Avant de découvrir la composition du gentiobiose cristallisé dans l'alcool méthylique, nous pensions, comme nous l'avons déjà dit, que ce gentiobiose, après dessiccation dans le vide sulfurique, était du gentiobiose pur, $C^{12}H^{22}O^{11}$, et nous nous en étions servis pour étudier l'action de l'acide sulfurique à 3 pour 100 :

Gentiobiose méthylique.................	0g,607
Acide sulfurique à 3 pour 100, quantité suffisante pour faire..................	15cm³

On chauffe 3 heures, en tube scellé, au bain-marie bouillant, puis 1 heure en autoclave à 105°-110°, puis, le liquide étant resté incolore, encore 1 heure à 110°-115°. Dans cette dernière heure, la liqueur s'est très légèrement teintée de jaune.

L'observation au polarimètre a donné ($l = 2$) :

$$\alpha = 1°54' \quad \text{ou} \quad 1°,90,$$

ce qui correspondait, pour les 0g,638 de glucose que devait fournir le gentiobiose hydrolysé, à un pouvoir rotatoire de 44°,7 au lieu de 52°,5.

Nous avions supposé, ou que le dédoublement n'était pas complet, ou qu'il y avait eu une décomposition partielle du produit.

Mais, comme nous le savons aujourd'hui, le gentiobiose traité renfermait 15 pour 100 d'alcool méthylique. En réalité, il n'y avait que $0^g,516$ de gentiobiose $C^{12}H^{22}O^{11}$, devant fournir $0^g,543$ de glucose, et la rotation observée correspond exactement à un pouvoir rotatoire de $+52°,5$.

En un mot, dans cet essai, comme dans l'essai relaté plus haut, le dédoublement avait été complet et correspondait à la formation de 2^{mol} de dextrose.

Action des ferments solubles et des levures sur le gentiobiose. — L'action du liquide fermentaire de l'*Aspergillus,* celle de l'invertine et celle de l'émulsine sur le gentianose étant connues par nos recherches antérieures, on pensera peut-être que nous eussions pu nous dispenser d'étudier les actions de ces agents sur le gentiobiose, celles-ci pouvant, semble-t-il, se déduire de celles-là. Nous l'avons fait cependant, estimant surtout que nous aurions là un moyen de vérifier l'exactitude de nos précédentes observations. Cette étude, comme on va le voir, n'a pas été inutile.

1° *Le liquide fermentaire de l'* Aspergillus *dédouble complètement le gentiobiose.*

Gentiobiose	$0^g,50$
Liquide d'*Aspergillus* saturé de chloroforme, quantité suffisante pour faire....	50^{cm^3}

On abandonne le mélange à la température du laboratoire (23°) pendant 3 jours.

L'observation au polarimètre ($l = 2$) a donné

$$\alpha = +1°4' \quad \text{ou} \quad 1°,066,$$

ce qui correspond, pour $0^g,526$ de glucose qui ont dû se former, si le dédoublement a été complet, à un pouvoir

rotatoire de ce glucose égal à $+50^{\circ},6$, très voisin par conséquent du pouvoir rotatoire réel ($52^{\circ},5$).

2° *L'invertine est sans action sur le gentiobiose.* — Pour préparer la solution d'invertine dont on s'est servi, on a délayé de la levure haute (levure des boulangers) dans l'alcool à 95°. Après 1 heure de contact, on a essoré; on a répété une seconde fois cette opération, puis séché la levure à l'étuve à 30°.

Avec le produit sec, on a fait un macéré à 2 pour 100 (12 heures de macération dans l'eau thymolée). A ce macéré l'on a ajouté : d'une part, du saccharose, afin de s'assurer de l'activité de l'invertine, et, d'autre part, du gentiobiose.

(1)	Saccharose	$0^{g},60$
	Macéré de levure, quantité suffisante pour faire.	30^{cm^3}
(2)	Gentiobiose	$0^{g},60$
	Macéré de levure, quantité suffisante pour faire.	30^{cm^3}

Au bout de 48 heures ($t = 23^{\circ}$), on a ajouté une goutte de sous-acétate de plomb dans chaque essai, ce qui a suffi à déféquer les liquides, et l'on a examiné au polarimètre ($l = 2$).

Pour le saccharose on a trouvé

$$\alpha = -44'.$$

L'invertine était donc active. Pour le gentiobiose, la rotation, qui était de 22 minutes au début de l'expérience, n'avait pas changé.

3° *L'émulsine dédouble le gentiobiose.* — Dans un travail publié en 1898 [1], l'un de nous avait trouvé l'émulsine sans action sur le gentianose. L'essai avait été fait à l'étuve à 30° environ; on s'était servi d'une solution

[1] EM. BOURQUELOT, *Sur la physiologie du gentianose, son dédoublement par les ferments solubles* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1045).

d'émulsine d'amandes dont l'activité avait été préalablement vérifiée, et qui renfermait $0^g,50$ de ferment pour 100^{cm^3}. Au bout de 24 heures environ, le mélange ne réduisait pas d'une façon appréciable.

A priori, on eût donc pu penser que l'émulsine devait être également incapable d'agir sur le gentiobiose. Le contraire a pourtant été constaté.

Ce fait nous a tellement surpris, lors de nos premiers essais sur ce point, que, nous demandant s'il n'y avait pas eu d'erreur d'observation relativement au gentianose, nous avons jugé nécessaire de répéter l'expérience sur ce dernier sucre, en même temps que nous la faisions sur le gentiobiose. Voici le détail de ces essais comparatifs :

(1)	Gentianose................................	$1^g,20$
	Solution d'émulsine à 0,5 pour 100 thymolée..	60^{cm^3}
(2)	Gentiobiose................................	$1^g,20$
	Solution d'émulsine thymolée................	60^{cm^3}

Les deux mélanges sont abandonnés à la température du laboratoire ($t = 23°$). Les rotations observées au cours de l'expérience ont été les suivantes. La défécation a été faite par addition de 1 goutte de sous-acétate de plomb pour chaque essai (15^{cm^3} environ).

	Gentianose.	Gentiobiose.
	° ′	° ′
Rotation du liquide primitif....	1 16	0 24
» au bout de 10 heures..	1 16	0 52
» » 46 » ..	1 20	1 28
» » 94 » ..	1 22	1 48

Une action presque insignifiante, mais réelle cependant, car le mélange était devenu réducteur, a été observée avec le gentianose. (Par un essai à la liqueur cupro-potassique nous avons constaté, au bout de 94 heures, qu'il s'était formé un peu plus de $0^g,03$ de sucre réducteur, exprimé en dextrose, pour la totalité du gentianose employé.) Cette action, qui n'a été manifeste qu'après un long temps (entre 10 et 46 heures), n'a aucun rapport avec celle de l'inver-

tine, puisque la rotation droite a augmenté, et ne peut s'expliquer que par un dédoublement du gentianose en glucose, d'une part, et en sucre de canne ou un sucre analogue, d'autre part. Très vraisemblablement, elle est produite par un ferment qui se trouve à l'état de trace dans l'émulsine des amandes.

Il y a là un point qui mérite d'être étudié en particulier et très attentivement. Déjà nous avons fait remarquer qu'on pouvait expliquer la présence du sucre de canne, dans la gentiane, à côté du gentianose, par l'action d'un ferment spécial sur ce dernier sucre. L'action que nous venons de signaler, si minime qu'elle ait été, est plutôt en faveur de notre hypothèse.

Malgré tout l'intérêt que présente la question, nous avons dû la laisser de côté provisoirement. Il eût fallu, pour l'étudier, une assez grande quantité de gentianose, et nous avions employé la presque totalité de notre provision.

Quant au gentiobiose, on voit qu'il a été dédoublé rapidement et régulièrement. Nous reviendrons, dans nos conclusions, sur cette réaction qui présente aussi, au point de vue physiologique, un grand intérêt.

4° *La levure haute ne fait pas fermenter le gentiobiose.* — De ce que l'invertine est sans action sur le gentiobiose, il semble qu'on aurait pu conclure que la levure haute devait être incapable de faire fermenter le gentiobiose. Mais nous savons que le maltose, qui n'est pas, lui non plus, dédoublé par ce ferment soluble, éprouve cependant la fermentation alcoolique au contact de la levure en question. L'expérience directe était donc nécessaire pour se prononcer.

Elle a été faite de la façon suivante :

On a introduit, dans une cloche graduée remplie de mercure et placée sur une cuve à mercure :

Gentiobiose..................	$0^g,20$
Eau distillée..................	10^{cm^3} à 11^{cm^3}
Levure pressée..................	$0^g,20$

On a abandonné à la température du laboratoire.

A titre de comparaison, la même expérience a été faite simultanément et dans les mêmes conditions, avec le maltose et le gentianose. Le Tableau ci-dessous donne les volumes de gaz acide carbonique dégagés, notés à différents intervalles, au cours de la durée de ces essais :

Durée de la fermentation.	Volume de CO^2 dégagé (ramené à la pression atmosphérique). Gentiobiose.	Maltose.	Gentianose.
		cm³	cm³
3 heures 30 minutes....	0	11,5	3
5 » » »	0	17,5	5,5
6 » 30 »	0	23,75	7,75
24 » » »	0	37	12,25
28 » » »	0	37	12,25

Ces résultats montrent nettement, d'une part, que le gentiobiose ne fermente pas au contact de la levure haute, et, d'autre part, que le gentianose ne fermente qu'incomplètement, la fermentation paraissant ne s'exercer que sur le lévulose mis en liberté par l'invertine de la levure. Ce dernier point se trouve d'ailleurs confirmé par l'examen du liquide au polarimètre : la rotation était droite (4 à 6 minutes) et non gauche.

Mais si le gentiobiose ne fermente pas au contact de la levure haute, cela ne veut pas dire qu'il n'existe pas d'autres levures capables d'en provoquer la fermentation. Et de fait, dans des recherches sur la fermentation du gentianose, nous avons constaté qu'une levure basse, qui faisait fermenter intégralement le raffinose (ce qui est un caractère de la levure basse), allait beaucoup plus loin que la levure haute, avec le premier de ces sucres, détruisant certainement, comme l'analyse des liquides nous l'a montré, une notable portion du gentiobiose. La fermentation provoquée par cette levure, très active au début de l'expérience (fermentation du lévulose), s'est ensuite fortement

ralentie et s'est arrêtée complètement avant que le gentiobiose tout entier fût détruit.

La résistance du gentiobiose à l'action fermentative de la levure haute conduisait à un procédé assez simple d'obtention de cette matière sucrée.

Si, en effet, aux liquides d'hydrolyse du gentianose par l'acide sulfurique à 2 pour 1000 ou par l'invertine, ou bien encore à des solutions de gentianose, on ajoute de la levure haute, il y aura destruction du lévulose, le gentiobiose n'étant pas modifié; de telle sorte que, les liquides ne contenant plus que ce dernier sucre, il n'en sera que plus facile à isoler.

Nous avons essayé cette méthode sur des solutions résiduelles provenant de diverses opérations hydrolytiques et même de divers essais d'extraction du gentiobiose par la méthode que nous avons décrite plus haut, solutions, par conséquent, assez riches en lévulose.

Ces solutions, évaporées au bain-marie, avaient donné 30g d'un sirop épais.

Sirop..............................	30g
Eau distillée, quantité suffisante pour faire............................	200cm³
Levure haute.......................	4g

La fermentation a commencé rapidement et s'est continuée très régulièrement. Lorsqu'elle a été terminée, on a fait bouillir le liquide avec un peu de noir animal, on a laissé refroidir, filtré, puis évaporé à fond dans le vide partiel.

On a repris d'abord par 50cm³ d'alcool à 95°, puis deux fois par 50cm³ d'alcool à 85°. Les trois liquides ont été amorcés avec du gentiobiose et le produit n'a pas tardé à cristalliser : très peu dans le premier, mais très abondamment dans les deux autres. Ce produit était du gentiobiose pur.

Les cristaux desséchés possédaient un pouvoir rotatoire de 9°, 56 avec multirotation à gauche.

Données numériques :

$\alpha = +46'$ ou $0,766$; $v = 15$; $l = 2$; $p = 0,601$.

Observations successives :

Après		3 minutes de dissolution			......	$\alpha = -30'$
»		9	»	»	......	$\alpha = -20'$
»		45	»	»	......	$\alpha = +6'$
»	5 heures	»	»	»	......	$\alpha = +34'$
»	6 »	»	»	»	......	$\alpha = +40'$
»	10 »	30	»	»	......	$\alpha = +46'$

Des résultats aussi encourageants nous ont conduits à chercher à appliquer ce procédé à l'extraction du gentiobiose dans la poudre sèche de racine de gentiane des pharmacies.

Pour cela, on a préparé d'abord un extrait en épuisant cette poudre par de l'alcool à 60°; on a délayé l'extrait dans l'eau et ajouté de la levure haute. D'après ce qu'on a vu, cette levure a dû détruire tous les sucres fermentescibles susceptibles d'être contenus dans la poudre : lévulose, glucose, sucre de canne et même le lévulose du gentianose. La fermentation terminée, on a filtré et concentré en distillant sous pression réduite; après quoi l'on a repris par de l'alcool à 95° d'abord, puis par de l'alcool à 90°.

La cristallisation, bien qu'amorcée, a été extrêmement lente. Néanmoins, au bout de 3 semaines à 1 mois, on a pu recueillir une certaine quantité de produit. Le pouvoir rotatoire de celui-ci a été trouvé égal à $\alpha_D = +9°,7$.

C'était donc bien du gentiobiose.

Résumé et conclusions.

La racine fraîche de gentiane jaune renferme deux polysaccharides cristallisables : l'un est un hexobiose prove-

nant de la combinaison de 1^{mol} de lévulose et de 1^{mol} de dextrose, c'est le sucre de canne; l'autre est un hexotriose provenant de la combinaison de 1^{mol} de lévulose et de 2^{mol} de dextrose, c'est le gentianose.

L'invertine agit sur le gentianose en décrochant la molécule de lévulose; il reste un hexobiose, que nous avons appelé *gentiobiose*.

Cette action de l'invertine est à rapprocher de celle que ce ferment exerce sur le sucre de canne, sur le mélitriose (raffinose) et sur le mannéotétrose, action qui se traduit dans tous les cas par la séparation de 1^{mol} de lévulose.

Étant donné ce que l'on sait de l'individualité des ferments solubles, on doit supposer que, dans tous ces polysaccharides, la molécule de lévulose est reliée à la molécule de dextrose de la même façon. En d'autres termes, le sucre de canne étant, de toutes ces combinaisons, la combinaison la plus simple, puisqu'elle réunit seulement les 2^{mol} en question, on peut dire, en généralisant, que, *seuls*, les polysaccharides renfermant 1^{mol} de lévulose reliée à 1^{mol} de dextrose de même façon que dans le sucre de canne sont attaqués par l'invertine, et cela avec décrochement du lévulose.

Dans ces conditions, les polysaccharides attaquables par l'invertine seraient des sortes de combinaisons de sucre de canne. Pour que le fait fût hors de contestation, il faudrait que l'on eût réussi à séparer de ces polysaccharides, et à l'aide d'un ferment, le sucre de canne lui-même. Or, outre que, dans la nature, le sucre de canne accompagne les polysaccharides (du moins pour le gentianose et le raffinose), on a vu plus haut, à propos de l'action de l'émulsine sur le gentianose, que nos expériences laissent supposer que cette séparation pourra être obtenue.

L'acide sulfurique dilué à 2 pour 1000 et bouillant agit comme l'invertine.

L'*Aspergillus niger* hydrolyse complètement le gentia-

nose, avec production de 1^{mol} de lévulose et de 2^{mol} de dextrose.

L'acide sulfurique dilué à 30 pour 1000 et bouillant agit comme l'*Aspergillus*.

Le gentiobiose est un hexobiose réducteur comme le maltose et, comme lui, composé de 2^{mol} de dextrose. C'est le premier polysaccharide connu à saveur amère. Il cristallise facilement dans l'alcool éthylique et dans l'alcool méthylique. Dans ce dernier cas, il cristallise avec 2^{mol} d'alcool méthylique de cristallisation.

Le gentiobiose résiste à l'invertine, mais il est hydrolysé par l'*Aspergillus* et par l'émulsine.

Il suit de là que, pour aboutir à l'hydrolyse complète du gentianose, deux ferments sont nécessaires : invertine et émulsine (ou un ferment existant dans le produit que l'on retire des amandes sous le nom d'*émulsine*). Si l'*Aspergillus* provoque cette hydrolyse, c'est que, précisément, comme cela a été démontré d'autre part ([1]), il sécrète les deux ferments.

La nécessité de l'intervention de plusieurs ferments pour déterminer l'hydrolyse complète des polysaccharides plus condensés que les hexobioses a déjà été soutenue particulièrement par l'un de nous pour l'amidon ([2]), mais plutôt sous forme hypothétique. Dans le cas du gentianose, cette nécessité se trouve mise nettement en évidence.

Ce n'est pas tout : nos expériences montrent que les actions des deux ferments ne sont pas et ne peuvent être simultanées, l'action de l'invertine devant précéder celle de l'émulsine, puisque celle-ci, qui hydrolyse le biose, est presque sans action sur le triose. Emil Fischer a comparé les ferments solubles à des clefs et les composés sur lesquels ils

---

([1]) Em. Bourquelot, *Les ferments solubles de l'*Aspergillus niger (*Bull. de la Soc. myc. de France*, t. IX, 1893, p. 230).

([2]) Em. Bourquelot, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. I, 1887, p. 337.

agissent aux serrures correspondantes. La même comparaison vaut encore pour donner une idée des phénomènes fermentatifs observés avec le gentianose. Celui-ci représenterait deux serrures pour lesquelles deux clefs seraient nécessaires; seulement, l'une des clefs (ici, l'invertine) enclencherait la seconde serrure de telle sorte que l'autre clef ne pourrait agir que quand la première aurait rempli son office.

ERRATA.

Mémoire de M. Louguinine (septembre 1902) :

Page 105, à la douzième ligne, *après les mots* a paru *ajouter* (*Annales de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XXVII).

Page 108, *au lieu de* 7 pour 100, *lisez* 7°.

Page 109, ligne 17, *après les mots* de la seconde, *ajouter* série d'expériences.

Page 114, ligne 6, *au lieu de* 0,8450, *lisez* 0,4850.

Page 116, ligne 6, *au lieu de* 18°40, *lisez* 184°.

Page 118, ligne 12, *au lieu de* Walbach, *lisez* Wallach.

Page 125, ligne 24, *après* par conséquent, *au lieu de* presque normale, *lisez* légèrement supérieure à la normale.

Page 137, ligne 2, *supprimer* considérablement.

Page 143, ligne 12, *au lieu de* leur, *lisez* le.

Page 143, ligne 29, *au lieu de* Kaklenberg, *lisez* Kahlenberg.

Page 143, ligne 31, *au lieu de* ce Mémoire, *lisez* de mon précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique,* juillet 1902).

Mémoires de M. Berthelot (octobre 1902) :

Page 192, ligne 2, en remontant, *au lieu de* p. 181, *lisez* 183; ligne 6, en remontant, *au lieu de* p. 184, *lisez* 186; ligne 10, en remontant, *au lieu de* p. 183, *lisez* 186.

Page 222, ligne 7, en remontant, *au lieu de* p. 208, *lisez* 212.

Page 234, ligne 15, en remontant, *au lieu de* p. 203, *lisez* p. 206-207.

Page 237, ligne 6, en remontant, et page 239, *au lieu de* p. 213, *lisez* p. 215, 217, 218.

Page 240, ligne 15, en descendant, *au lieu de* p. 148, *lisez* p. 149.

Page 261, ligne 1, *au lieu de* p. 213-215, *lisez* p. 221-224.

Page 174, ligne 17, *au lieu de* 1° expériences de 1901. $0^{volt},20$ $0^{volt},10$

lisez.. $0^{volt},20$ $0^{volt},20$

RAYONNEMENT CALORIFIQUE ET LUMINEUX DE QUELQUES OXYDES;

PAR M. CH. FÉRY.

THÉORIE DES MANCHONS INCANDESCENTS.

INTRODUCTION.

I. On est étonné quand on considère la faiblesse du rendement des sources lumineuses; ce n'est qu'une portion très minime de l'énergie totale fournie au foyer qui est transformée en radiations de longueur d'onde convenable pour impressionner notre rétine.

Si, d'après les expériences de M. Langley (1), le maximum d'énergie du spectre solaire semble coïncider à très peu près avec le maximum du spectre lumineux ($0^{\mu},58$ environ), il n'en est pas de même pour les sources à basse température, que nous savons réaliser.

Le maximum d'énergie d'un corps noir porté à 800° se trouve à $4^{\mu},7$ environ, et son énergie pour $0^{\mu},58$ n'est pas encore mesurable. Pour la lampe Bourbouze, dont la température doit être voisine de 1300°, le maximum serait, d'après M. Mouton (2), à $1^{\mu},53$; l'énergie correspondant à la raie D ne serait encore que le $\frac{1}{9}$ de l'énergie maximum.

Les expériences du Dr Nichols (1894) montrent que les résultats ne sont guère meilleurs pour la lampe à incandescence à son régime normal, l'énergie dans la région lumineuse n'étant que le $\frac{1}{5}$ de celle mesurée au maxi-

(1) *American Journal of Science*, t. XXV, 1883.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, 1879.

mum ($1^{\mu},3$) (¹). Aussi a-t-on trouvé que le rapport de la chaleur versée dans le spectre lumineux à la chaleur totale rayonnée n'est que de 6 à 7 pour 100 pour la lampe normalement poussée, c'est-à-dire à une température de 1800° environ.

L'arc, qui est actuellement la source à température la plus élevée que nous sachions produire, n'a qu'un rendement de 19 pour 100 dans la direction la plus favorable.

Le remplacement du charbon, généralement employé comme corps radiant, par des oxydes convenablement choisis a fait faire néanmoins un grand pas à cette question. Les essais ont cependant été d'abord peu encourageants : les expériences anciennes de Clamond et de Auer lui-même n'avaient pas donné des résultats bien supérieurs à ceux des foyers que l'on possédait alors. Il a fallu la grande ténacité de ce dernier chercheur pour montrer que cependant cette voie était très féconde.

Peut-être par hasard, comme l'ont soutenu ses imitateurs, plutôt par intuition, Auer a trouvé la combinaison merveilleuse qui a, comme on sait, permis au gaz de lutter encore contre sa rivale, l'électricité. Cette dernière semble, en ce moment même, vouloir s'emparer des progrès faits de ce côté et, bien que le chauffage des oxydes par l'électricité dans la lampe de Nernst présente des difficultés considérables, il est très possible qu'elles puissent être résolues un jour.

Bien des théories ont été imaginées pour expliquer les phénomènes bizarres que l'on a rencontrés dans cette voie, et il peut sembler présomptueux de s'occuper de cette question si l'on pense que, depuis 1885, tant d'autres personnes l'ont déjà travaillée.

(¹) *Spectre d'une lampe à incandescence* (*Physical Review*, 1894).

Cependant, aucune des théories proposées ne me satisfaisait complètement; toutes ces théories ont pour but d'expliquer le fait suivant, qui semble avoir été insoupçonné par Auer lui-même :

Le mélange de deux oxydes n'éclairant pas séparément peut, si les proportions sont convenables, fournir une lumière magnifique.

C'est à ce sujet qu'on a d'ailleurs inventé le mot *luminescence,* qui caractérise le genre d'incandescence particulier aux oxydes.

Mais les mots n'expliquent rien; ils ne servent, le plus souvent, qu'à masquer notre ignorance.

Les deux oxydes employés le plus généralement sont ceux de thorium et de cérium. Ce dernier, qui, mis sous forme de manchons, n'éclaire pas du tout, ajouté à la dose de 1,3 pour 100 à l'oxyde de thorium, dont le pouvoir éclairant est lui-même extrêmement faible, fournit la lumière bien connue que nous admirons journellement.

Ces proportions doivent être très rigoureusement observées si l'on veut obtenir un bon résultat.

Berzélius, qui avait déjà, au commencement du XIXe siècle, observé la vive incandescence de certains oxydes dans la flamme, l'expliquait par une élévation de température due au retrait de la substance.

M. Saint-John (¹) attribue la grande intensité lumineuse produite par ces corps à un pouvoir émissif particulièrement élevé dans la région lumineuse et à la haute température à laquelle sont soumis les oxydes sous la forme très divisée qu'on leur donne.

M. Vivian Lewes (²) semble revenir à l'hypothèse de Berzélius, mais sans la préciser davantage. Le Dr West-

(¹) *Wied. Ann.,* t. LVI, 1895.

(²) P. TRUCHOT, *L'éclairage à incandescence,* 1899, p. 28. Carré et Naud.

phal est plus explicite ([1]); après avoir remarqué que les deux oxydes employés ont des tendances opposées (acide pour la thorine, et basique pour la cérite), l'auteur pense qu'il peut y avoir combinaison lente à haute température. Cependant l'oxyde d'yttrium à tendances basiques ne peut remplacer la cérite ([2]). D'après le D[r] Killing, le phénomène serait dû à une action catalytique de certains oxydes qui seraient particulièrement aptes à transmettre l'oxygène par des réductions et oxydations successives.

Ce qui tendrait à donner quelque créance à cette théorie, c'est que le platine métallique et très divisé qui reste dans le manchon, quand on ajoute un sel de ce métal à la solution de nitrate de thorium, peut remplacer le cérium. La plupart des métaux sont cependant dans ce cas, bien qu'on ne leur connaisse aucune propriété catalytique spéciale.

M. Wyrouboff ([3]) se range à la théorie des oxydations et réductions successives.

Cependant, si dans ces conditions l'oxydation était augmentée, les produits de la combustion s'échappant d'un bec Auer devraient être moins réducteurs que ceux provenant d'un bec Bengel; et M. Geelmuyden, qui a analysé dans ce but les produits de la combustion des deux becs, a rencontré du méthane et de l'oxyde de carbone dans les gaz chauds s'échappant d'un bec incandescent, et n'a trouvé au contraire que de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau à la sortie d'un brûleur Bengel.

Dans le *Zeitschrift für Beleucht* (1897), M. Wilhelm Krebs donne une théorie physique inacceptable de ces

---

([1]) *Journ. für Gasbeleuch*, 1895.
([2]) D[r] Killing, *Journ. für Gasbeleuch*, 1895.
([3]) P. Truchot, *L'éclairage à incandescence*, p. 30.

phénomènes. Enfin, plus récemment, M. Bunte [1] a fait quelques expériences sur le sujet; nous y reviendrons plus loin; elles tendent à confirmer les propriétés catalytiques de ces oxydes.

Pour terminer cette longue, mais encore incomplète énumération des recherches faites dans cette voie, il faut dire que MM. Le Chatelier et Boudouard [2], après avoir mesuré le rayonnement lumineux pour quelques longueurs d'onde (sélectées au moyen de verres colorés), semblent d'avis que le rayonnement de ces oxydes est beaucoup moins régulier que celui du platine et du charbon. Ces corps seraient caractérisés par un rayonnement très faible dans la région chaude du spectre; le pouvoir émissif serait au contraire plus grand dans la partie lumineuse, ce qui expliquerait sans autre hypothèse le bon rendement optique de ces corps employés comme radiateurs. Ceci est très admissible, d'autant plus qu'on a déjà des exemples de faits de ce genre : l'erbine en est un exemple classique. Cependant, je rappelle que les mesures spectrophotométriques faites sur des manchons d'oxydes purs ne m'ont pas montré de bandes.

MM. Nichols et Snow [3] ont cependant démontré que le rayonnement de l'oxyde de zinc est tout à fait anormal; mais, pour se prononcer au sujet des oxydes employés à l'éclairage, il serait nécessaire de faire des mesures spectrométriques très précises à une température bien constante et aussi voisine que possible de celle que les oxydes ont dans les brûleurs industriels. M. R. Saint-John a fait à ce point de vue une étude assez approfondie des terres

---

(1) *Les progrès récents de l'éclairage par les flammes* (*Revue générale des Sciences*, t. IX, 1898, p. 456).

(2) *Mesure des températures élevées*, 1900, p. 157. Carré et Naud, éditeurs.

(3) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, 1892, p. 19.

rares ([1]). Après avoir constaté au phosphoroscope que ces oxydes ne sont ni phosphorescents ni fluorescents à chaud et à froid, et que les rayons cathodiques ne leur donnent qu'une faible lueur, il constate que, chauffés par le bec Bunsen, ils fournissent un spectre continu avec des maxima très peu accentués qui correspondent généralement aux spectres de lignes de ces corps. Sa conclusion est que les oxydes des terres rares donnent un rayonnement dû à la simple incandescence.

II. Il m'a semblé que, pour pouvoir formuler une théorie plausible de l'éclairage à incandescence par le gaz, il était nécessaire d'étudier avec soin comment se comportent dans la flamme un certain nombre d'oxydes, tant au point de vue du rayonnement calorifique que lumineux.

Les oxydes présentent en effet des propriétés qu'on ne retrouve pas dans la plupart des corps simples étudiés jusqu'ici à ce point de vue.

Le charbon et le platine, qui ont servi à ces recherches la plupart du temps, ne présentent pas la porosité extraordinaire qu'on retrouve dans les meilleurs mélanges radiateurs employés pour l'éclairage. De plus, introduits dans une flamme, le charbon et le platine restent identiques à eux-mêmes : la surface radiante ne varie pas de constitution chimique, ce que l'on ne peut affirmer pour les oxydes, dont la plupart présentent déjà à froid des degrés d'oxydation bien différents.

Cette question paraît *a priori* assez compliquée, et il est nécessaire de l'étudier de près, si l'on veut pouvoir tirer de cette étude des conclusions présentant quelque netteté.

J'ai divisé ce travail en plusieurs Chapitres; dans le premier, j'ai déterminé le rayonnement calorifique total de corps suivants en fonction de la température :

([1]) *Wied. Ann.*, t. VI, 1895, p. 443.

1° Une enceinte fermée construite au moyen d'un corps noir réfractaire;

2° La matière noire spéciale employée pour constituer l'enceinte précédente;

3° Le charbon de cornue;

4° L'oxyde de chrome;

5° Le platine;

6° La chaux;

7° La magnésie;

8° L'oxyde de zirconium;

9° L'oxyde de lanthane;

10° L'oxyde de thorium;

11° L'oxyde de cérium;

12° Le mélange Auer.

Dans le deuxième Chapitre, j'ai déterminé le rayonnement lumineux des mêmes matières pour une longueur d'onde unique, choisie au milieu du spectre lumineux et représentant sensiblement la loi du rayonnement pour la région étroite du spectre d'émission total d'un corps, pour laquelle notre œil est sensible.

Ces deux premières séries de mesures m'ont permis de dresser dans le troisième Chapitre des Tableaux donnant la valeur du *rendement lumineux* de ces différentes matières à chaque température et jusqu'à 1700° pour quelques-unes d'entre elles.

Dans le quatrième Chapitre, mes expériences ont porté sur les substances employées industriellement, mises sous forme de manchons, et par conséquent dans des conditions tout à fait identiques à celles de la pratique.

Ces dernières expériences m'ont permis d'exposer une théorie très simple du fonctionnement des manchons d'oxydes.

Dans le dernier Chapitre, j'expose le résumé de mon travail et les conclusions qui en découlent.

Je termine par un Chapitre consacré à la description

d'un appareil destiné à la mesure exacte des plus hautes températures industrielles; j'y ai été amené par l'étude calorifique du rayonnement des corps portés à haute température.

Ce travail a été fait à l'École de Physique et de Chimie, dans le laboratoire de M. Baille, qui, après avoir été mon Maître, m'a maintes fois pris comme collaborateur dans ses travaux; c'est un devoir bien doux pour moi de lui témoigner ici toute ma reconnaissance pour l'esprit de méthode qu'il a su développer en moi, et aussi pour le goût très vif qu'il m'a communiqué pour la Physique.

Je dois également remercier mon Directeur, M. Ch. Lauth, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et m'a autorisé à faire construire les appareils qui ont servi dans mes expériences.

J'adresse aussi à M. Cornu l'expression de ma bien vive reconnaissance pour la manière si affectueuse avec laquelle il m'a toujours accueilli et pour les conseils, empreints du haut esprit scientifique que l'on sait, qu'il m'a si généreusement prodigués.

Enfin, je suis heureux de dire ici tout ce que je dois à mon collègue et ami, M. E. Grassot, qui n'a cessé, pendant les quelques années qu'a duré ce travail, de m'aider dans mes expériences avec un dévouement qui ne s'est jamais démenti.

CHAPITRE I.

Mesure du rayonnement calorifique total.

CHAUFFAGE DE LA MATIÈRE.

Il n'est, dans ces recherches, qu'un seul procédé correct de chauffage : c'est l'emploi d'une flamme transparente; aucun des autres moyens proposés et même employés ne remplit les conditions désirées, qui sont : 1° l'obtention

d'une température sensiblement uniforme et facile à mesurer de la masse du corps; 2° l'absence de radiations étrangères à celles fournies par la matière en expérience.

On a proposé quelquefois l'emploi d'une lame de platine chauffée par le courant, et sur laquelle seraient déposées les matières à étudier. Il est bien certain que, dans ces conditions, la température de la substance pourra être très inférieure à celle de la lame de platine; tout dépendra en effet de la conductibilité du corps chauffé et de son pouvoir émissif. On a même remarqué que, dans ces conditions, des oxydes métalliques déposés sur une lame mince de platine chauffée par le courant la refroidissaient assez pour qu'à l'envers elle paraisse noire dans la région correspondante à celle de l'oxyde. Le contraire aurait lieu si le pouvoir émissif de la substance était plus petit que celui du platine.

Certains auteurs ont employé un four pour porter à haute température le corps à étudier. Dans ces conditions, la mesure de la température devient très commode et très sûre, mais le rayonnement *est identique* pour tous les corps, d'après les lois bien connues de Prévost et de Kirchhoff. Aussi la conclusion de M. Bunte (¹), que le rayonnement des oxydes des terres rares est le même que celui du charbon à une même température, est-elle tout à fait erronée.

La méthode de chauffage par les gaz chauds de la flamme présente elle-même de nombreux inconvénients, dont le principal est le manque d'uniformité de la température. On sait, en effet, que l'élévation de la température d'un corps soumis à l'action d'une flamme est due à la convection des molécules gazeuses : or la flamme présente un certain nombre de zones dans lesquelles la température est très différente, et cela pour des régions très voisines.

(¹) *Revue générale des Sciences*, t. IX, 1898, p. 456.

Dans la flamme d'un bec Bunsen, le centre renfermant un excès de gaz n'est pas en combustion, le mélange n'étant pas explosif. Entre le cœur de la flamme et l'air extérieur, on trouve des mélanges de plus en plus riches en oxygène. La combustion commence à un endroit nettement défini qui délimite le *cône bleu* central.

Dans un chalumeau à air ou à oxygène, les gaz réducteurs forment une sorte de tube compris entre le jet d'air axial et l'air extérieur.

La température d'une flamme est beaucoup plus élevée qu'on ne le croit généralement. L'estimation de cette température ne peut guère se faire physiquement qu'en passant par un corps solide introduit dans la flamme; or la température de ce corps, le plus souvent constitué par des fils peu fusibles formant un couple thermo-électrique, est toujours notablement inférieure à celle du gaz lui-même. En effet, le corps solide perd de la chaleur de deux façons : 1° par conductibilité; 2° par rayonnement.

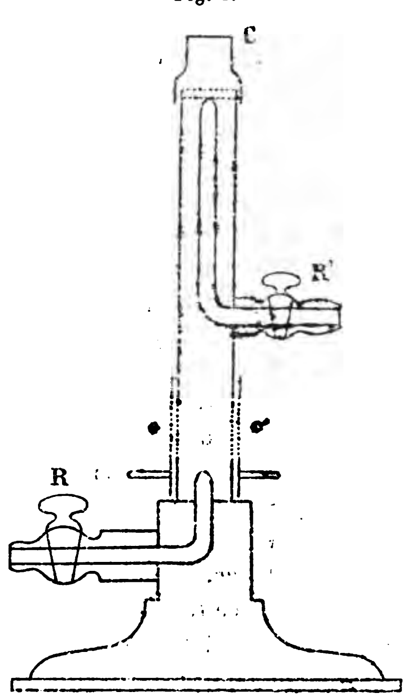
La première cause de refroidissement est évitée en prenant des fils de plus en plus fins; quant à la seconde, on n'en dispose pas, et la correction de ce fait est assez difficile à faire, les pouvoirs émissifs étant mal connus aux températures élevées.

L'une des causes qui interviennent le plus pour faire varier la température d'un solide chauffé par une flamme est la vitesse des molécules gazeuses. L'apport de chaleur par convection du gaz au solide augmente, on le conçoit, avec le nombre de molécules qui viennent frapper la surface par unité de temps; ceci explique facilement pourquoi un fil fin de platine fond à son extrémité dans la flamme d'un bunsen, mais que la fusion s'arrête dès qu'il s'y est formé une petite boule. Cette perle diminue en effet la vitesse du gaz dans la région où elle se trouve, et, l'apport de chaleur diminuant, la fusion s'arrête.

J'ai employé pour toutes ces expériences le chalumeau

vertical de Berzélius (*fig.* 1); c'est un simple bec Bunsen qui porte, en plus de son robinet R d'arrivée du gaz et de la virole commandant les entrées d'air O et O',

Fig. 1.



un second robinet R' permettant de lancer dans l'axe de la flamme un jet d'oxygène. Un bec C en cuivre rouge surmonte l'appareil. On peut, avec ce chalumeau très simple, réaliser des flammes très diverses comme température et *constitution*, en réglant convenablement les robinets R et R' et les entrées d'air.

Les corps à étudier ont tous été mis sous la forme de cylindres ayant environ 25^{mm} de longueur sur 8^{mm} de diamètre.

Pour confectionner ces petits cylindres, l'oxyde ou le

carbonate du métal est malaxé longtemps dans un mortier avec très peu d'eau, de manière à être amené à l'état de pâte presque sèche. On introduit ensuite la matière dans un tube de laiton de 10^{mm} de diamètre intérieur, où on la comprime fortement au moyen d'un cylindre plein de laiton formant piston. Le tube est appuyé par son extrémité sur plusieurs doubles de papier à filtre, et, grâce à la compression, une certaine quantité d'eau est déjà éliminée.

Après dessiccation spontanée, ces petits cylindres sont chauffés à l'étuve jusque vers 120° ou 150°, puis portés au four Perrot, où on les amène très lentement jusqu'à la plus haute température réalisable avec ce mode de chauffage.

Après refroidissement, on constate un retrait qui peut être assez grand et qui force à employer un moule de dimensions notablement plus grandes que celles que doit garder la matière. Les perles ainsi préparées sont en général devenues assez dures; on y perce un trou axial de $2^{mm},5$ de diamètre pour y loger le couple thermo-électrique de Le Chatelier, dont je me suis servi pour mesurer la température; ce trou s'arrête à 2^{mm} ou 3^{mm} du bout de la perle.

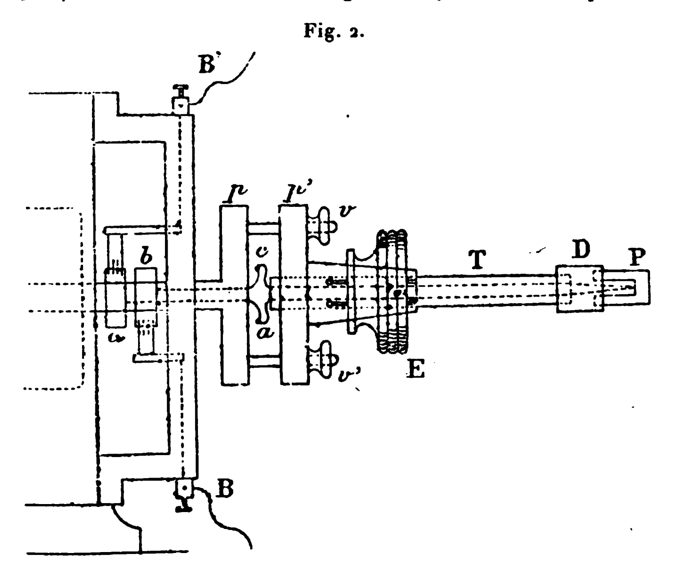
Afin d'obtenir une température aussi régulière que possible, la perle est disposée de façon à pouvoir tourner autour de son axe au moyen d'un moteur électrique.

Pour cela, elle est fixée à l'extrémité d'une sorte de tuyau de pipe T en porcelaine (*fig.* 2) qui est percé de deux trous dans le sens de la longueur, pour livrer passage aux fils du couple. On se sert, pour la tenir, d'un tube en platine D portant un grand nombre de fentes à ses deux extrémités; grâce à l'élasticité ainsi obtenue, le fixage ne présente aucune difficulté.

L'autre extrémité de la tige de porcelaine est serrée au moyen de l'écrou E dans un tube conique extérieurement

et qui est taraudé; ce tube est solidaire d'un plateau p' percé de trois trous pour livrer passage aux trois vis de réglage v, v' et v'' (cette dernière n'est pas visible sur la figure). Ces vis sont fixées au plateau p faisant corps avec

Fig. 2.



l'axe du moteur. De cette manière, on obtient facilement le centrage du tube de porcelaine T et de la perle.

Pour installer l'appareil, on met le mandrin porte-tube en place, puis on soude les extrémités des fils du couple en c et en d aux extrémités de deux gros fils de cuivre qui passent au travers de l'axe du moteur qui est foré. Ces fils sont reliés à deux bagues a et b qui mettent ainsi le couple en communication avec un galvanomètre Deprez-d'Arsonval, au moyen des deux bornes B, B'. Le collecteur du moteur occupe l'autre côté de l'axe. Grâce à cette disposition, la température de la perle est très régulière; la vitesse du moteur n'a besoin d'être que de 250 à 300 tours par minute. Cependant, malgré toutes ces précautions, il est difficile d'admettre que la tempé-

rature indiquée par le couple, qui est la température moyenne de la perle, soit celle de la surface. Je dirai plus loin comment j'ai pu évaluer cette erreur systématique qui est due à l'action refroidissante des bouts, dont un au moins ne peut être chauffé.

Le galvanomètre employé n'a rien de particulier : il est à faible résistance, car on n'a pas à craindre ici les erreurs provenant du chauffage d'une longueur variable du couple. Une résistance de 50 ohms en maillechort rend négligeables les variations de résistance du circuit avec la température de la pièce.

Je ne dirai rien de la graduation de l'excellent couple de M. Le Chatelier, qui est devenue une opération courante, même dans l'industrie.

MESURE DU RAYONNEMENT TOTAL.

Les méthodes pour mesurer le rayonnement calorifique se sont considérablement développées durant ces dernières années. Le bolomètre ([1]) a, surtout à l'étranger, remplacé presque partout la pile thermo-électrique de Melloni ; cependant, sous la forme du micro-radiomètre, la pile thermo est devenue entre les mains de M. V. Boys ([2]) un instrument qui ne le cède en rien au bolomètre.

Plus récemment, le radiomètre de Crookes ([3]) a été transformé en un instrument des plus délicats pour la mesure de la chaleur rayonnante.

Je n'ai donc eu que l'embarras du choix quand il s'est

([1]) LANGLEY, *American Journal of Science*, 1881, 1883, 1886 et 1888. — SNOW, *Physical Review*, 1893.

([2]) *Proceedings of the Royal Society*, 24 février 1887, et *Société pour l'encouragement des Arts, Manufactures et Commerce*, 25 mars et 1er, 8 et 15 avril 1889.

([3]) NICHOLS, *Physical Review*, 1897.

agi de mesurer le rayonnement calorifique des corps que je me proposais d'étudier.

En France, le bolomètre n'a jamais été beaucoup employé; voici, je crois, les raisons qui lui font préférer la pile thermo-électrique, difficultés de construction à part : la variation de résistance d'un métal pur avec la température est relativement faible, 0,4 pour 100 par degré environ. Pour que la variation de résistance qui résulte des échauffements que l'on a à mesurer devienne visible, il faut faire passer par les fils ou lames qui constituent le bolomètre un courant relativement très intense ($\frac{1}{10}$ d'ampère environ dans une lame de platine de $0^{mm},1$ de largeur sur $0^{mm},003$ d'épaisseur, soit 80 à 90 ampères par millimètre carré); il en résulte un échauffement de 4 à 5 degrés, d'après Langley lui-même.

Or, il paraît bien difficile, dans ces conditions, de pouvoir mesurer le $\frac{1}{100000}$ de degré, c'est-à-dire une variation de température du fil qui semble infiniment petite vis-à-vis de celle que lui donne le courant de mesure. Il doit être particulièrement délicat de se mettre à l'abri de la convection due aux remous qui se produisent inévitablement autour du fil chauffé.

L'emploi du bolomètre conduit à cette alternative : ou employer de faibles courants, et l'on n'a pas de sensibilité, ou employer des courants plus intenses, et les causes d'erreur apparaissent rapidement, car la déviation est proportionnelle à l'intensité, et il est probable que les effets perturbateurs croissent plus rapidement que la simple puissance de cette intensité, car la chaleur que doit dissiper le fil du bolomètre croît comme le carré.

L'emploi du radiomètre de Crookes présente d'autres inconvénients : l'appareil doit être fixe et ne peut être, par conséquent, pointé sur le corps chaud. D'autre part, la sensibilité varie rapidement avec le degré du vide,

qu'il faut continuellement contrôler et ramener à sa valeur normale. Enfin, les déviations ne sont pas proportionnelles, ce qui est particulièrement ennuyeux dans le cas de l'étude du rayonnement, qui croît si rapidement avec la température.

Dans l'exposé de son micro-radiomètre, M. V. Boys émet des idées très exactes sur les causes d'infériorité de l'ancienne pile thermo-électrique, mais cet instrument a de grandes qualités, qui résultent surtout de sa simplicité.

Il vaut certainement mieux enregistrer de faibles déviations dont on est bien sûr, que d'avoir une sensibilité apparente très grande. La pile thermo présente cet avantage énorme de ne rien emprunter à l'extérieur; il en résulte une constance dans les indications, qu'il me paraît difficile d'attendre d'un autre instrument.

Néanmoins, dans sa forme ancienne, la pile thermo ne semble pouvoir donner que des résultats médiocres; en effet, il ne faut pas oublier que la quantité de chaleur transmise par rayonnement est généralement très faible; on a donc le plus grand intérêt à diminuer le plus possible la masse du corps thermométrique, pour que celui-ci prenne rapidement sa température d'équilibre.

Ces conditions, très mal remplies dans la pile cubique de Melloni, ont obligé à l'emploi de méthodes balistiques ou, à plus exactement parler, de méthodes où le courant thermo-électrique produit était envoyé pendant un temps constant dans le galvanomètre, si l'on admet que les oscillations de celui-ci sont isochrones.

Ces considérations rapides sur le sujet m'ont conduit :

1° A choisir comme appareil de mesure la pile thermo-électrique;

2° A perfectionner sa construction et les méthodes électriques employées pour mesurer le courant qu'elle produit.

Les qualités qu'on réclame de deux substances aptes à constituer un couple thermo-électrique sont :

1° Un grand pouvoir thermo-électrique aux températures ordinaires;

2° Une faible conductibilité calorifique;

3° Une grande conductibilité électrique. (Ces deux dernières qualités sont le plus généralement incompatibles, et, si même on admet que la conductibilité calorifique est proportionnelle à la conductibilité électrique, la seule considération du pouvoir thermo-électrique suffit à fixer le choix des deux corps.)

A ces qualités théoriques, je me permettrai d'en joindre une autre d'un ordre plus pratique : c'est l'aptitude des corps à se travailler facilement sous forme de fils ou de lames très minces; à ce point de vue, les métaux et les alliages sont particulièrement à recommander.

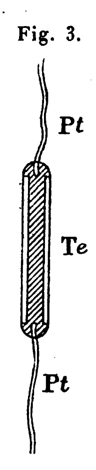
Voici les résultats de quelques mesures personnelles sur des corps divers, faites en vue de déterminer leur pouvoir thermo-électrique et leur variation de résistance avec la température.

Force électromotrice en microvolts avec le fer.		Résistance spécifique. Ohms-millimètres.		Variation pour 100 par degré. + diminue — augmente.
		ω	°	
Pyrotine	— 21	0,43	à 20	
Tellure	— 400	0,012 0,0137	à 20 à 45	+ 0,00524
Galène	+ 425	18,9 18,7	à 20 à 61	— 0,0003
Magnétite	+ 50	0,49 0,55	à 21 à 45	+ 0,0032
Pyrite	+ 70	0,72 0,63	à 21 à 71	— 0,0029
Sulfure de Cu artificiel.	— 125	2,88 2,80 2,25	à 15,5 à 22 à 42	— 0,009
Constantan	+ 40			
Bismuth	+ 70			
Antimoine	— 70			

C'est la facilité de construction d'un couple de faible masse qui m'a surtout guidé dans mon choix.

Le tellure fondu dans un tube capillaire très mince peut servir à la construction d'un tel couple; il avait attiré d'abord mon attention. La soudure se fait facilement,

Fig. 3.



et cela d'une façon autogène, en enfonçant dans l'extrémité du tube de verre plein de tellure, qui a $0^{mm},15$ de diamètre environ (*fig.* 3), un fil fin de platine rougi d'un diamètre de $0^{mm},05$.

Néanmoins, l'expérience m'a montré que cette pile, cependant très petite, avait encore une trop grande inertie. Sa résistance est très grande (environ 200 ohms), et il m'a semblé que la constance de ses indications laissait à désirer. Elle présente également des traces très nettes de polarisation facilement observable en la fermant sur des résistances de plus en plus faibles.

Parmi les divers échantillons de tellure que j'ai étudiés, j'en ai observé un qui ne donnait que 53 microvolts par degré, soit 7,5 fois moins que l'échantillon mentionné dans le Tableau précédent. Je pense que des traces d'impuretés doivent modifier dans des proportions considérables les propriétés thermo-électriques de ce corps.

Mon choix s'est définitivement fixé sur le couple constantan-fer. Il est très employé maintenant dans une foule de recherches physiques.

La proportionnalité est très bonne dans des limites de températures assez étendues, comme on peut en juger par les mesures suivantes :

Différence de température entre les deux soudures, l'une restant à 20°.	Force électromotrice par degré.
5°	0,0000385
10	390
15	395
20	400
25	407
30	411
35	416

Ce couple suit bien la loi $E = at - bt^2$, dans laquelle $a = 0.0000380$ et $b = 0,000000103$.

Les plus grandes différences de température que nous avons obtenues dans la mesure du rayonnement n'ont pas dépassé 17° entre la soudure froide et la soudure chaude, soit une erreur systématique inférieure à 4 pour 100. Il serait possible de faire une correction à cet égard, si d'autres causes d'erreur dont on n'est pas maître ne venaient rendre cette correction illusoire. Je reviendrai plus loin sur ce point.

ÉTUDE DE LA MEILLEURE DISPOSITION A DONNER A LA PILE.

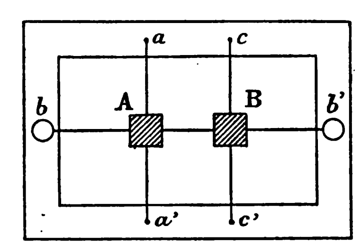
Dans un cadre de bois rectangulaire, je disposai un couple constantan-fer constitué par un fil de fer soudé à deux fils de constantan aboutissant aux bornes bb' (*fig.* 4).

Pour augmenter la surface absorbante des soudures sans augmenter dans le même rapport les pertes par conductibilité, j'avais soudé sur les points de jonction des fils deux lames carrées d'argent A et B, noircies sur une

face et polies de l'autre; deux fils de soie aa' et cc' donnaient de la rigidité au système. Les fils du couple avaient $0^{mm},15$ de diamètre et 10^{mm} de longueur, et les plaques d'argent 5^{mm} de côté.

Je fus étonné de la faiblesse de la déviation obtenue en

Fig. 4.



disposant cet appareil (une des soudures masquée) devant une source rayonnante qui était un bec Bengel.

Une expérience antérieure, faite au moyen d'un thermomètre dont la boule était noircie du côté tourné vers le bec Bengel, m'avait donné, à la même distance de 1^{m}, une élévation limite de $0^{\circ},45$ au bout de 1 heure. J'aurais dû obtenir ici une déviation de 100^{mm} sur le galvanomètre, et je n'obtenais que 9^{mm}.

Les pertes par conductibilité des fils pouvant seules être mises en cause, je construisis une nouvelle pile avec les mêmes fils, mais en prenant une longueur de 20^{cm} au lieu de 1^{cm}, et en employant des plaques métalliques de 1^{dm^2}.

La déviation fut de 97^{mm}.

On ne comprend pas, après cette expérience, comment la pile massive de Melloni, qui est en court-circuit calorifique, s'il est permis de s'exprimer ainsi, peut fournir des indications quelconques.

J'ai mesuré comparativement la force thermo-électrique utile d'une pile linéaire de Melloni et d'une pile fer-constantan, du modèle indiqué précédemment (*fig.* 4),

et dans laquelle j'avais pris des fils ayant seulement $0^{mm},05$ de diamètre.

Pile fer-constantan à 50^{cm} d'un bec Bengel. 18^{mm} de déviation.
Pile Melloni » » 27^{mm} »

La surface des soudures de la pile de Melloni est de 40^{mm^2}; celle de la plaquette formant soudure dans la pile fer-constantan, 16^{mm}.

A égalité de surface, la pile de Melloni n'aurait donné que 11^{mm}, de sorte que la force électromotrice utile de chaque couple, qui devrait être près de quatre fois plus grande que celle du couple fer-constantan, est en réalité huit fois moindre. Les deux piles avaient une résistance électrique à peu près égale. Ce résultat est dû à la forme défectueuse des éléments Melloni; l'avantage en faveur de la pile thermo sous la nouvelle forme s'exagère encore, si l'on emploie des fils beaucoup plus fins de l'ordre du demi-centième de millimètre, comme ceux qui m'ont servi à la confection de la pile que j'ai employée pendant tout ce travail ([1]).

([1]) Il y a une autre perte qui est loin d'être négligeable, et qui prend son origine dans la convection de l'air autour de la soudure échauffée..

Calculons, en effet, la température que prendrait cette soudure soumise au rayonnement d'un corps à 1000° absolus, dont la chaleur serait concentrée par une lentille de 3^{cm} de foyer et 1^{cm} de diamètre, comme celle qui m'a servi dans mes expériences.

Supposons que ce corps soit supporté par des fils complètement isolants de la chaleur, dans une enceinte vide d'air, de température T_0 égale à 300° absolus.

Quand l'équilibre sera établi, on aura, d'après la loi de Stéfan :

$$s(T^4 - t^4) = S(t^4 - T_0^4),$$

s et S étant les surfaces respectives de la lentille, qui est la source d'émission, et de l'enceinte.

On en tire

$$t = \sqrt[4]{\frac{s \times \overline{1000}^4 + S \times \overline{300}^4}{S + s}},$$

$$s = 0^{cm},78, \qquad t = 349^\circ \text{ absolus},$$
$$S = 113^{cm} \qquad \text{et} \qquad t \text{ vulgaire} = 76^\circ.$$

Nous verrons plus loin qu'un corps noir parfait (un four électrique)

EMPLOI D'UNE LENTILLE DE CONCENTRATION. — DESCRIPTION DE LA LUNETTE PYROMÉTRIQUE.

L'emploi d'une lentille destinée à concentrer sur le corps thermométrique une grande quantité de chaleur présente un grand nombre d'avantages, mais son emploi soulève quelques objections dont je parlerai plus loin.

A l'absorption près, on multiplie la sensibilité par le rapport de l'angle solide sous lequel la soudure voit la lentille à celui sous-tendu par le corps rayonnant. (Cela n'est vrai cependant que si l'image du corps couvre complètement la soudure.)

D'autre part, l'appareil ainsi disposé peut prendre la forme d'une lunette dont la lentille de concentration devient l'*objectif* et la pile thermo à fils fins le *réticule*. On peut ainsi obtenir un bon pointé et déterminer l'*éclat calorifique* du corps chaud au lieu de mesurer son rayonnement moyen.

Mais aussi, la présence de la lentille occasionne une absorption qui s'exerce différemment sur les divers rayons, et il est nécessaire de déterminer la grandeur de l'erreur systématique ainsi commise.

J'ai choisi la fluorine comme matière réfringente pour la construction de l'objectif de ma lunette; ce corps a une résistance aux agents extérieurs que ne possède pas le sel gemme, et son absorption est indiquée comme étant très

---

donne, à 700°, 56mm de déviation à mon galvanomètre. Ceci correspondrait à 2° d'élévation de température de la soudure avec la sensibilité employée. Or nous trouvons ici 76° pour un corps rayonnant à 727°. On rencontrera souvent, au cours de ce travail, des exemples qui montrent la grandeur de ces phénomènes de convection.

Remarquons encore que les déviations observées, avec un appareil thermométrique ainsi constitué, deviendraient rapidement proportionnelles à la température même du corps chaud, le terme T_0^4 devenant de plus en plus petit par rapport à T^4. On aurait donc intérêt à placer la soudure de la pile dans le vide.

faible. Je me suis donc appliqué à déterminer ce coefficient.

Détermination de l'absorption de la fluorine. — Il est très délicat de déterminer avec quelque précision l'absorption d'un corps pour la chaleur; il faudrait, pour être correct, mesurer cette absorption pour chacun des rayons infra-rouges, d'où la construction d'un appareil spectroscopique portant en lui-même les causes d'erreur qu'on se propose de mesurer. D'autre part, quel corps rayonnant faut-il choisir? A une température déterminée, chaque corps a un spectre d'émission bien caractérisé, et l'erreur, nous le savons par des expériences anciennes, sera d'autant plus grande sur la mesure du rayonnement total que le corps sera plus riche en rayons infra-rouges très absorbables généralement par les milieux transparents.

J'ai choisi le platine comme donnant un rayonnement moyen, et aussi parce qu'il est facile de le chauffer uniformément par le courant électrique.

Après bien des essais, et malgré l'emploi de galvanomètres très sensibles dont je parlerai plus loin, je reconnus que la pile thermo-électrique ne présentait pas le degré de précision nécessaire pour ces mesures, qui ne portent que sur des différences.

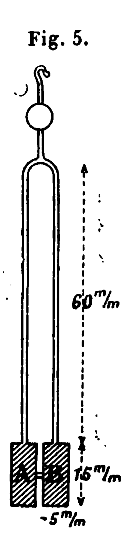
Le corps absorbant que j'étudiais était une lame de fluorine tirée du même morceau que celui qui avait servi à faire l'objectif de ma lunette; cette lame avait une épaisseur de 1^{mm} représentant l'épaisseur moyenne de la lentille objective de la lunette. D'ailleurs, la majeure partie de la perte au passage dans une lame pour ces faibles épaisseurs réside dans la réflexion métallique des rayons de très grande longueur d'onde, ainsi que l'a démontré récemment Paschen.

Je me suis servi comme appareil de mesure de l'excellente disposition de V. Boys, d'une pile thermo montée directement sur un cadre de galvanomètre placé entre les

pôles d'un fort aimant, et qu'il a désignée sous le nom de *microradiomètre*.

Le fil de suspension était un fil de cocon, et le couple directeur était produit par le léger magnétisme du constantan (alliage de cuivre et de nickel), qui s'orientait grâce aux dérivations magnétiques de l'aimant. Les deux soudures, représentées par les lames A et B d'argent (*fig.* 5),

Fig. 5.



étaient noircies d'un côté au noir de fumée, et polies de l'autre. Ces deux lames étaient réunies, d'une part, par une lame mince horizontale de constantan et, de l'autre, par un fil de cuivre de $0^{mm},5$ de diamètre, placé dans le champ et qui avait une résistance égale à celle de la lame. Ce cadre de cuivre était plus long que les pièces polaires de l'aimant, de sorte qu'il était possible de faire varier le couple directeur en faisant monter ou descendre l'équipage au moyen de la tige carrée de la tête de torsion de l'appareil ; le constantan se trouve ainsi dans un champ directeur variable ; le courant qui prend naissance dans le circuit mobile dans le champ magnétique, quand une des sou-

dures est échauffée, donne une déviation qui mesure le rayonnement.

On peut rendre un tel appareil extrêmement sensible, mais le couple directeur du cocon subsiste alors seul avec tous ses ennuis. La sensibilité de l'appareil, quand j'ai fait mes mesures, était telle qu'une bougie à 1^m donnait une déviation de 60^{mm} sur une échelle placée à 1^m.

Il est de la plus grande importance, si l'on ne veut avoir un zéro flottant, de disposer les deux soudures *à une même hauteur horizontale;* l'air se range, en effet, par couches d'égale densité et d'égale température sous la cloche de l'appareil, et, si l'on ne prend la précaution indiquée, un courant dû à cette cause traverse constamment le cadre.

Ce micro-radiomètre était mis à l'abri des courants d'air et des rayonnements parasites par un cylindre en zinc nickelé portant une fenêtre à la hauteur des soudures. Une autre ouverture circulaire, munie d'une glace à faces parallèles, permettait d'effectuer les lectures par la méthode ordinaire de la réflexion, et tout l'intérieur de la cloche était peint au moyen d'un vernis noir mat.

Pour mesurer la température de la lame de platine que j'ai employée, je me suis servi d'une méthode que j'ai utilisée largement avec quelques variantes au cours de ce travail. Derrière la lame, je dispose un couple Le Chatelier préalablement étalonné et réuni à son galvanomètre. La soudure de ce couple est disposée au-dessus d'un de ces brûleurs munis d'un cône en tôle qui servent en spectroscopie. On peut alors, avec quelques précautions, obtenir une température du couple telle qu'il disparaisse complètement sur le fond constitué par la lame rougie par le courant. Cette méthode est très sensible : le moindre courant d'air ou la plus petite variation dans l'intensité du courant fait profiler en clair ou en noir les fils du couple sur la lame. Ceci s'explique très bien, si l'on se rap-

pelle que l'œil est beaucoup plus sensible aux différences de teintes qu'aux différences d'intensité; or, l'apparition des courtes longueurs d'onde augmente très vite avec la température. Le couple et la lame étant tous deux en platine, il est évident que la température indiquée par le couple représente précisément celle, inconnue, de la lame parcourue par le courant.

PROPORTIONNALITÉ DU MICRO-RADIOMÈTRE.

Avant de commencer ces mesures, je m'étais assuré de la proportionnalité de l'instrument. Pour cela, je faisais tomber sur l'une des soudures l'image d'un bec Bengel fournie par une lentille à œil-de-chat de M. Cornu. Voici les résultats obtenus :

Surface de la lentille.	Déviation.	Rapport $\frac{d}{s}$.
mm^2	mm	
900	264	2,93
625	183	2,94
400	129	3,22
225	69	3,06
100	30	3,00
25	6	3,33
0	0	»

Si l'on écarte la troisième détermination, où un courant d'air a pu fausser la mesure, l'appareil présentant forcément une ouverture, la proportionnalité est suffisante dans les limites où je me proposais d'employer l'instrument.

Pour déterminer l'absorption pour 100 de la lame de fluorine, cette lame fut disposée d'une manière permanente devant une des soudures du micro-radiomètre; on s'était assuré au préalable que l'instrument ne déviait pas quand ses deux soudures étaient simultanément frappées par le rayonnement.

Un écran permettait de masquer ou de démasquer la soudure correspondant à la lame de fluorine. On avait

donc, lorsque cette soudure était masquée, le rayonnement total; quand elle était découverte, la déviation représentait l'absorption. Voici les résultats obtenus :

Watts dépensés dans la lame.	Température de la lame.	Rayonnement total.	Absorption.	Absorption pour 100.
11,8	550°	13,5	2	14,8
19,3	710	32,5	3,6	11,4
25,5	810	56,0	6,0	10,7
31,0	870	75,0	7,5	10,0
43,7	1000	136,0	13,0	9,55
54,4	1090	191,0	20,3	9,42
61,1	1130	252,0	23,7	9,40
71,2	1180	287,0	27,0	9,40

Il résulte de ces mesures qu'on peut admettre que l'absorption est proportionnelle au rayonnement total à partir de 900°, et ne fait que réduire de $\frac{1}{10}$ environ la sensibilité de l'appareil. Ce n'est d'ailleurs que vers cette température que le rayonnement lumineux, que je me proposais de comparer au rayonnement total, devient mesurable avec certitude.

On peut remarquer dans ce Tableau l'influence énorme de la convection sur les corps chauds : le rapport des watts au rayonnement total, qui devrait être constant, passe de 0,87 à la température de 550°, à 0,25 à celle de 1180°.

ÉTUDE DE LA LUNETTE.

Le rayonnement des solides augmente très vite avec la température. On peut admettre comme première approximation qu'il croît comme la quatrième puissance de la température absolue (loi de Stéfan). Il était donc nécessaire de disposer d'un moyen facile de réduction aux températures élevées qu'on se proposait d'atteindre. Deux moyens peuvent être employés : 1° l'introduction d'une résistance dans le circuit thermo-électrique de la lunette;

2° l'emploi de diaphragmes limitant la surface de l'objectif.

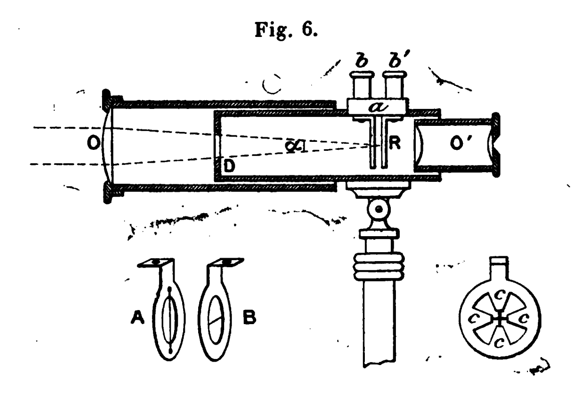
C'est à ce dernier moyen que j'ai eu recours, pour des raisons faciles à saisir. La lunette a été munie d'une rondelle pouvant tourner excentriquement devant son objectif et percée de trois ouvertures dont les surfaces sont entre elles dans les rapports 1, 10 et 100.

Malgré la grande ouverture de l'objectif, $\frac{f}{D} = 3,5$ à pleine ouverture, j'ai trouvé une proportionnalité absolue des déviations galvanométriques aux surfaces des trois diaphragmes. Ceci dispense donc d'étudier la proportionnalité du galvanomètre.

DÉTAILS DE CONSTRUCTION DE LA LUNETTE.

La figure 6 donne une coupe de la lunette et montre les détails de construction du réticule. Sur deux disques de

Fig. 6.



laiton A et B percés d'un trou et portant une équerre permettant d'y fixer les prises de courant, sont tendus et soudés à leurs extrémités les deux fils (fer et constantan) constituant le couple.

Ces fils ont environ $0^{mm},003$ de diamètre. Pour les obtenir, je fixe à l'extrémité d'un agitateur en verre, au moyen de mastic Golaz, un fil de $0^{mm},05$ du métal à amincir.

Ce fil est immergé et continuellement agité dans une capsule contenant de l'acide azotique très dilué porté à l'ébullition. L'usure est très régulière. Quand le fil se coupe, on le retire vivement du liquide et on le lave à l'eau distillée; on peut facilement en trouver des morceaux ayant 25^{mm} à 30^{mm} de longueur.

On les fixe à 90° l'un de l'autre sur leur support au moyen d'une goutte de soudure et l'on monte les disques sur la pièce d'ivoire *a*, qui est fixée à la lunette. Ces disques sont très près l'un de l'autre, de sorte qu'il est facile, en exerçant une légère pression sur l'un des fils, de l'amener en contact avec l'autre.

On a préparé d'autre part une plaquette d'argent de 1^{mm} environ de côté et on l'a étamée. Cette plaquette est glissée entre les deux fils, le système reposant horizontalement par le fil inférieur sur un petit bouchon de liège.

Il suffit alors d'approcher de la plaquette étamée la tête rougie d'une épingle pour obtenir la soudure de l'ensemble des deux fils avec la plaquette. Cette plaquette n'a pas été indiquée sur la figure 6.

Il est nécessaire de laver avec le plus grand soin les fils, pour éliminer tout le chlorure de zinc provenant de la soudure; on sèche à l'alcool et l'on recouvre d'un vernis léger à la gomme laque qui évite toute oxydation ultérieure. La moindre trace de rouille suffit à couper le fil de fer, accident qui m'est arrivé au début de ce travail.

La résistance du couple est relativement faible, $0^{ohm},7$; les deux moitiés de chaque fil sont en effet en quantité. C'est par la mesure de cette résistance que j'ai pu évaluer le diamètre des fils du couple; la résistance du constantan est de 47 microhms-centimètre. La mesure directe du diamètre de ces fils au microscope m'a donné le même ordre de grandeur.

Pour terminer la construction de l'appareil, il suffit de noircir le côté de la soudure exposé au rayonnement; il est

délicat et dangereux de noircir directement cette soudure à la flamme. Je me suis servi, dans ce but, de vernis léger à la gomme laque très chargé en noir de fumée.

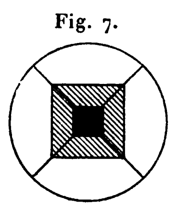
INFLUENCE DE LA DISTANCE ET DES DIMENSIONS DE LA SOURCE SUR LES INDICATIONS DE LA LUNETTE.

Je dirai plus loin comment j'ai rendu indépendantes de la distance les indications de la lunette que j'ai fait construire pour des usages industriels. Dans l'appareil qui m'a servi dans ce travail, aucune précaution n'ayant été prise à ce sujet, je me suis astreint à placer la lunette à une distance constante (15^{cm}) de la perle du corps en étude.

Un écran de liège recouvert de papier d'étain protège très bien l'instrument contre le rayonnement et permet de reprendre le zéro.

Il est assez difficile de se mettre à l'abri des causes d'erreur provenant des dimensions de la source. Si l'image de la perle couvre exactement la plaquette formant soudure, la déviation sera notablement inférieure à celle qu'on obtiendrait en prenant un corps rayonnant de plus

Fig. 7.



grande surface. En effet, malgré leur faible diamètre, les fils refroidissent par conductibilité la soudure. Dans le second cas, au contraire, plongés eux-mêmes dans la radiation, leur action refroidissante devient très faible.

Voici une expérience faite à ce sujet. La source rayonnante était constituée par la lentille à diaphragme variable de Cornu; cette lentille faisait sur le centre optique de l'objectif de la lunette l'image d'un bec Bengel. On peut, dans ces conditions, mettre au point avec la lunette la

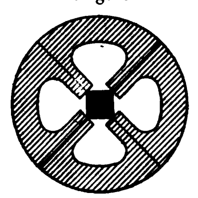
surface de la lentille de Cornu, qui constitue une source rayonnante d'éclat uniforme et de surface variable (*fig.* 7).

Voici les résultats numériques obtenus dans ces conditions :

Diagonale de l'œil-de-chat.	Déviation.	Différences.
0	0	
1	0,8	+0,8
2	2,8	+2,0
3	6,7	+3,9
4	10,9	+4,2
5	17,6	+6,7
6, soudure entièrement couverte	22,6	+5,0
7	26,6	+4,0
8	27,6	+1,0
9	28,1	+0,5
10	29,4	+1,3
11	30,6	+1,2
12	30,1	—0,5

Ainsi, bien longtemps après que la soudure est couverte, la déviation augmente encore. J'ai paré à cet inconvénient en disposant dans la lunette un diaphragme en croix

Fig. 8.



masquant les fils et ne laissant que la soudure à découvert (*fig.* 6 et 8).

Cet écran est en argent poli et ne s'échauffe pas sensiblement sous l'influence du rayonnement. Il va sans dire que la déviation n'augmente plus dès que l'image de la perle déborde l'écran qui masque les fils.

Cette considération donne la valeur minima du diamètre à donner à la perle.

CONSIDÉRATIONS SUR LES GALVANOMÈTRES.

Quoiqu'il m'ait été impossible d'employer pour mes mesures un galvanomètre à aimant suspendu, à cause de la présence, dans la salle où j'opérais, de câbles livrant passage à des courants intenses, j'ai fait quelques expériences sur ces appareils. Mais les essais ont porté principalement sur les galvanomètres genre Deprez-d'Arsonval.

J'ai reconnu rapidement qu'il me serait nécessaire d'étudier de près la question pour obtenir la sensibilité indispensable.

Si l'on se met dans les conditions du maximum de sensibilité (qui a lieu quand la résistance de la bobine est égale à celle de la ligne plus celle de la pile), on s'aperçoit que le courant n'est que de $\frac{0^{\text{volt}},00004}{2}$ ampères, soit 20 micro-ampères par degré de différence de température entre les deux soudures de la pile.

Si l'on se fixe seulement une déviation de 20^{mm} par degré du corps thermométrique, il faut réaliser un galvanomètre n'ayant que 1 ohm de résistance et donnant 1^{mm} de déviation par micro-ampère.

Je sais que le galvanomètre employé par Langley dans ses recherches bolométriques donne 1^{mm} pour

$$0^{\text{amp}},0000000005,$$

que le galvanomètre genre Thomson employé par Snow pour l'étude du spectre infra-rouge des alcalis donne 1^{mm} pour $1,5 \times 10^{-11}$ amp.; mais ces instruments ont une résistance considérable; ce dernier a 140 ohms, et, pour y faire circuler un micro-ampère, il faudrait une force électromotrice 140 fois plus grande que dans notre cas [1].

---

(1) Il me semblerait beaucoup plus logique, pour comparer entre eux divers galvanomètres, d'indiquer leur sensibilité par le nombre de microwatts nécessaire pour donner une déviation de 1^{mm} sur une échelle placée à 1^{m}.

C'est en étudiant cette question que j'ai pensé à faire les lectures sur un galvanomètre très amorti et à très faible couple de torsion, en mesurant la vitesse constante que prend l'index lumineux lorsque la pile est soumise au rayonnement (¹).

Cette méthode est intéressante, car elle multiplie la sensibilité de l'appareil par la durée de l'expérience.

J'ai démontré qu'on pouvait même faire une correction pour tenir compte du couple de torsion de la suspension, bien qu'elle fût constituée dans mon appareil par un fil d'argent de $0^{mm},02$ et de 40^{cm} de long supportant une bobine carrée pesant $1^{g},2$.

Cette bobine se déplaçait dans le champ puissant (1 000 unités) créé par un aimant pesant environ 8^{kg}. La bobine avait 10^{cm} de côté.

Je suis revenu depuis à la méthode ordinaire; elle a l'avantage de fournir des indications beaucoup plus rapides, et, comme il est extrêmement difficile de maintenir rigoureusement constantes des températures voisines de 1700°, je n'aurais mesuré par l'autre méthode que le rayonnement moyen pendant la durée de l'expérience.

Une étude un peu serrée montre que les galvanomètres à cadre mobile peuvent être rendus aussi sensibles que les appareils genre Thomson; en effet, bien que la suspension ne puisse être aussi délicate, les forces en jeu sont bien plus grandes, étant donnée la puissance du champ dont on dispose. Cependant, il y a une limite qui provient de l'amortissement; placé dans les conditions théoriques du maximum, qui ont lieu quand la résistance de la bobine est égale à celle du circuit extérieur y compris la suspen-

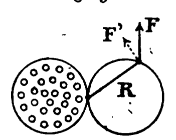
(¹) *Sur le maximum de sensibilité des galvanomètres à cadre mobile* (*Comptes rendus,* 13 mars 1899). — *Nouvelle méthode galvanométrique* (*Ibid.,* 5 juin 1899).

sion, l'appareil n'est plus utilisable, à cause de la lenteur de ses indications ([1]).

L'amortissement croît comme le carré de l'intensité du champ; il dépend de la vitesse de variation du flux et, partant, de la forme de la bobine, et est proportionnel au carré de son nombre de tours. Il faut également faire entrer en ligne de compte le moment d'inertie de la bobine; le problème est en somme très compliqué.

J'ai cherché quelle devait être l'équation de la surface limitant l'enroulement de la bobine pour que le moment d'inertie soit minimum pour une sensibilité donnée; il suffit d'écrire que, pour un fil quelconque occupant cette surface (*fig*. 9), le rapport de la force F′ qui tend à le faire

Fig. 9.



tourner, à son moment d'inertie, est une quantité constante.

On trouve ainsi que les deux branches verticales de la bobine suspendue dans le champ doivent être deux cylindres tangents dont les deux génératrices en contact sont sur l'axe.

J'ai vu depuis cette forme de bobine indiquée par un auteur anglais, Mather ([2]).

En tenant compte de toutes ces considérations, j'ai construit le galvanomètre suivant :

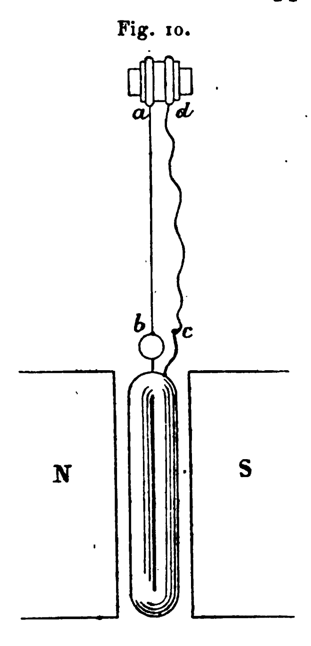
La bobine allongée et répondant à la condition du mi-

([1]) Un autre phénomène qui tend à limiter également la sensibilité des galvanomètres à cadre mobile réside dans le magnétisme du cuivre indiqué par M. Lippmann, et qui tend à produire un champ directeur souvent plus grand que le couple de torsion de la suspension elle-même.

([2]) ARMAGNAT, *Traité des mesures électriques*, p. 93. Carré et Naud, éditeurs; 1898.

nimum de moment d'inertie (*fig.* 10) pèse $1^g,2$ et porte 60 tours de fil de $0^{mm},15$; elle est supportée par un fil

Fig. 10.



d'argent *ab* de $0^{mm},02$ de diamètre et de 5^{cm} de longueur. Le retour du courant se fait par un fil identique *cd* qui est flottant.

J'ai pris soin de disposer deux à deux les soudures *ad* et *bc* dans un même plan horizontal, pour éviter la naissance de forces thermo-électriques parasites ([1]).

Je crois que c'est là que réside la cause d'instabilité signalée par divers auteurs dans les galvanomètres à faible couple directeur.

La résistance de la suspension est 4,3 ohms, celle de la bobine 12 ohms. 1^{mm} représente 4×10^{-9} amp. sur une échelle placée à 2^m. Le fil d'argent a été recuit par le cou-

([1]) Une différence de 1 degré entre les soudures du couple argent-laiton donne 40^{mm} de déviation au spot de l'instrument.

rant électrique : il est incroyable de constater qu'un tel fil ne fond que sous une intensité de 2 ampères, ce qui représente environ 5000 ampères par millimètre carré comme densité de courant; ce fait montre l'influence énorme de la convection sur des fils aussi fins.

Si l'on adopte la définition de la sensibilité de M. P. Weiss (¹) [nombre de divisions, par micro-ampère, d'une échelle placée à 2^m pour une résistance de 1 ohm et un temps d'oscillation de 5 secondes (oscillation simple)], on trouve 300 pour mon galvanomètre, dont la durée de l'oscillation n'est que de 2 secondes. Pour le but qui m'intéresse, je dirai qu'une élévation de 1 degré du couple de la lunette donne 500^{mm} environ de l'échelle placée à 2^m.

Le galvanomètre est relié à la lunette par une ligne de quelques mètres ayant $0^{\omega},18$. La résistance totale extérieure, y compris les fils de la suspension, est donc de 5 ohms, c'est-à-dire sensiblement moitié de celle de la bobine. Les déviations données par l'instrument ont été trouvées beaucoup trop grandes; j'ai dû insérer dans le circuit une résistance de 150 ohms. Ceci m'a permis d'éviter les causes d'erreur provenant de la variation de résistance du circuit avec la température. Cette résistance, qui réduit la sensibilité au $\frac{1}{10}$ de sa valeur environ, est en effet constituée par du maillechort.

Pour terminer cette description déjà longue, je dirai que la mesure de la température du corps étudié était prise au moyen du couple Le Chatelier, qui n'a jamais présenté de défaillances dans toutes ces mesures.

Instruit par mes expériences sur la conductibilité des fils, j'ai jugé utile de prendre des fils plus fins que ceux généralement employés pour construire les couples Le Chatelier, afin de m'approcher plus de la vérité dans

---

(¹) *Journal de Physique*, 3ᵉ série, t. IV, 1895, p. 212, et JAMIN et BOUTY, *Cours de Physique de l'École Polytechnique* (Supplément).

la mesure de la température de la perle. J'ai donc fait étirer à $0^{mm},2$ le modèle des fils couramment employés.

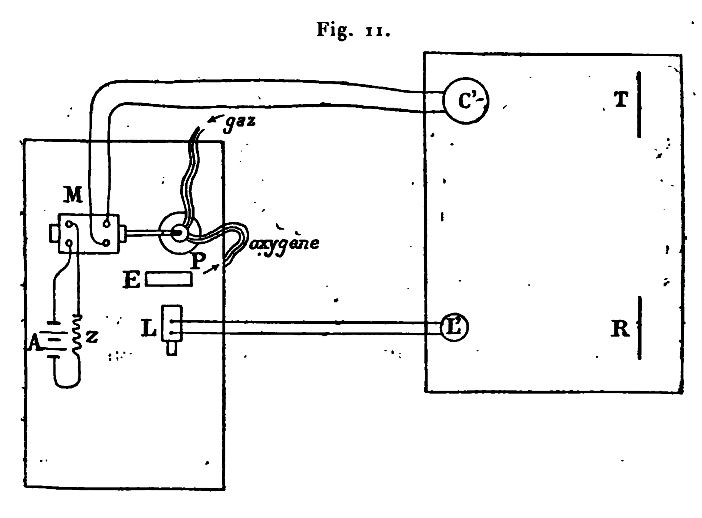
La longueur totale du couple est de 20^{cm}; sur cette longueur, 2^{cm} environ sont chauffés. Il en résulte que la résistance varie très peu d'une expérience à l'autre.

J'ai diminué la sensibilité, qui était trop grande, au moyen d'une résistance de 43 ohms en maillechort, de manière à éviter les variations de résistance du circuit avec la température, et aussi pour pouvoir rogner le couple en cas d'accident sans fausser les mesures. La résistance totale de ce circuit était de 50 ohms environ, ligne comprise, dont 43 étaient constitués par un métal variant très peu avec la température.

CONDUITE D'UNE EXPÉRIENCE.

Le montage très simple de l'installation complète est donné par le schéma ci-dessous : Sur une première table (*fig.* 11) est installé le moteur électrique M, actionné

Fig. 11.



par quelques accumulateurs A et dont on règle la vitesse par un rhéostat *z*. Ce moteur fait tourner la perle au-

dessus du chalumeau P alimenté par du gaz d'éclairage et de l'oxygène provenant d'un sac en caoutchouc chargé de poids. Une tuyauterie permet de recharger ce sac même en expérience, au moyen d'une bouteille d'oxygène comprimé à 120 atmosphères. J'ai trouvé que ce vieux procédé est encore le meilleur pour avoir une pression bien constante.

La petite lunette, placée à une distance invariable du corps rayonnant, en est protégée par un écran épais en liège E, recouvert de papier d'étain; elle est reliée à son galvanomètre L′ sur l'échelle R duquel on lit le rayonnement. Le couple est relié également à son galvanomètre C′, qui donne sur son échelle T la température de la perle. Ces deux galvanomètres sont disposés sur une table éloignée de quelques mètres de la première.

Lorsque l'observateur qui suit la marche de la température sur l'échelle T voit celle-ci devenir constante, il donne le signal de démasquer la lunette, ce qui est exécuté par la personne chargée de régler le chalumeau; quand le galvanomètre L′ a atteint sa déviation, on effectue la lecture en s'assurant que la température est restée stationnaire, et l'on masque la lunette dont on reprend le zéro.

Quand la quantité de chaleur reçue dans la lunette est très considérable, la déviation semble moins bien déterminée; ceci est dû en partie à l'échauffement graduel de l'écran d'argent qui masque les fils du réticule, et aussi à des variations de température de la perle dues aux courants d'air, car, à haute température, le rayonnement varie très vite. On diminue beaucoup ces causes d'erreur en laissant la lunette démasquée pendant un temps constant (10 secondes) et en faisant une lecture du zéro après le même temps. On observe que l'appareil, pour des déviations de 400^{mm} à 500^{mm}, ne revient pas exactement au zéro; il s'arrête à 4^{mm} ou 5^{mm}. Ceci est dû, comme je l'ai déjà dit, à l'échauffement de l'écran en croix de la lunette; mais,

en tenant compte de ce déplacement du zéro, les lectures sont remarquablement concordantes et l'erreur reste inférieure à 1 pour 100.

J'ai essayé de munir le chalumeau d'une cheminée de tôle percée de quatre trous destinés à faire passer le tube portant la perle et à observer le rayonnement.

Mais l'appareil devient beaucoup plus difficile à régler et l'on ne peut plus aussi bien observer la nature de la flamme, qui a une grande importance, comme nous le verrons plus loin.

D'autre part, l'action des courants d'air, d'ailleurs peu gênante, n'est que partiellement évitée, et j'ai abandonné cette disposition.

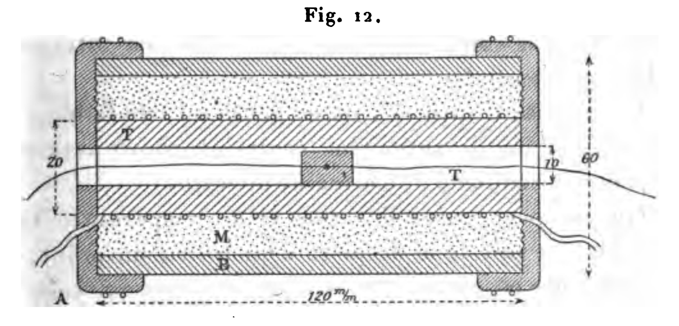
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

I. — Rayonnement des corps noirs.

Les premières mesures que j'ai faites ont été entreprises dans le but de vérifier les lois du rayonnement d'une enceinte fermée constituant le corps noir idéal.

J'ai construit pour cela un petit four électrique repré-

Fig. 12.



senté figure 12; j'ai choisi pour sa construction un corps déjà noir dont j'ai étudié plus tard le rayonnement propre; ce corps doit en outre supporter sans fondre ni se déformer la plus haute température possible. Le corindon artificiel préparé au four électrique réunit ces deux conditions; on

le trouve en poudres de différentes grosseurs dans l'industrie où il sert, à cause de sa dureté, à la confection de meules remplaçant celles d'émeri.

La poudre de corindon est agglomérée à l'aide de silicate de soude étendu, et l'on en confectionne un tube T dont les dimensions sont 10^{mm} de diamètre intérieur sur 120^{mm} de longueur. Au centre est disposé un petit bloc de même substance dans lequel est plongée la soudure du couple Le Chatelier qui sert à la mesure de la température.

Sur ce tube est enroulé, aussi uniformément que possible, un fil de platine de $0^{mm},5$ de diamètre. On enduit ensuite le tout d'une pâte de magnésie et de silicate très étendu. Après dessiccation, le tube ainsi préparé est introduit dans un gros tube en terre ordinaire, la partie vide annulaire étant remplie de magnésie légère. Les deux extrémités sont ensuite fermées par un morceau de carton d'amiante A qui maintient la magnésie en place.

Cette enceinte peut paraître très mal fermée; le rapport de l'ouverture du four à la surface de la demi-sphère correspondant à chaque face du bloc central n'est cependant que de $\frac{3}{1000}$; il est néanmoins exact d'ajouter que les bouts du tube sont à une température un peu inférieure à la partie centrale.

La dépense d'appareils de ce genre est très faible : on peut maintenir le petit bloc central à 1500° avec une dépense électrique d'une centaine de watts.

On ne peut guère dépasser cette température sans craindre de voir le fil de platine fondre en un point; sa température est en effet beaucoup plus élevée que celle du centre du four. On s'approchera d'autant plus de la température limite de 1780°, possible à atteindre, que les spires seront plus serrées. La matière du four résiste très bien à ces températures élevées; elle se ramollit cependant et éprouve un commencement de fusion dans le dard du chalumeau à oxygène.

Il faut prendre bien garde que les fils du couple ne viennent à toucher les bouts du tube ; ce tube devient en effet conducteur à haute température, et les indications du couple seraient faussées par la dérivation qui résulterait de ce contact pris sur le courant qui sert au chauffage du four. On s'assure aisément qu'il n'y a aucun effet de ce genre en renversant le sens du courant dans la spirale de platine extérieure au tube : les indications du couple ne doivent pas être influencées.

Dans cette mesure, ainsi que dans celles concernant les oxydes, on a fait plusieurs séries en montant et en descendant. Ceci est très important, surtout dans le cas des oxydes, pour les amener à un état bien défini et pour éliminer les erreurs accidentelles ; on ne tient compte que des dernières séries. Tous les points relevés sont alors portés sous forme de courbes sur lesquelles il est facile de relever les rayonnements correspondant à des températures variant de 100° en 100° à partir de 500°. Ces valeurs se trouvent ainsi déterminées avec une grande sûreté.

Voici les résultats se rapportant au four électrique :

Température vulgaire.	Rayonnement total.	$(T^4 - t^4)$ absolue.	Rapport $\frac{\text{Rayonn}^t}{T^4 - t^4} \times 10^{-12}$.	
	mm			
500	21	$0,349 \times 10^{12}$	60,2	
600	35	0,573	61,0	
700	56	0,888	63,0	
800	87	1,318	65,8	
900	122	1,885	64,8	
1000	166	2,618	63,4	
1100	219	3,546	61,7	
1200	287	4,700	61,0	
1300	362	6,114	59,3	
1400	450	7,826	57,5	moy. 57,1
1500	561	9,874	56,8	
1600	700	12,299	56,9	
1700 extrapolé	863	15,146	57,1	
1800 »	1049	18,459	57,1	
1900 »	1272	22,289	57,1	

La première colonne de ce Tableau donne les températures du four; la seconde, les déviations de la lunette, proportionnelles au rayonnement total (à l'absorption près aux basses températures).

J'ai porté dans la troisième colonne les différences $T^4 - t^4$ des quatrièmes puissances des températures absolues du corps rayonnant et de la soudure qui, d'après la loi de Stéfan, doivent être proportionnelles au rayonnement total.

Cette loi, considérée d'abord comme purement empirique, bien qu'elle représente d'une façon absolument remarquable les résultats expérimentaux, a récemment, on le sait, été démontrée théoriquement; elle est une conséquence de la théorie électromagnétique de la lumière.

Mes expériences ont été conduites jusqu'à 1600°; on voit que le rapport devient sensiblement constant aux hautes températures; j'ai donc admis ce rapport et j'ai pu calculer ainsi quelles seraient les déviations données par la lunette jusqu'à 1900°, résultats sur lesquels je m'appuierai ultérieurement.

J'ai eu souvent, au cours de ce travail, des occasions de faire cette vérification de la loi de Stéfan, et toujours j'ai trouvé une très bonne concordance avec les résultats d'expérience.

Le tracé graphique de la loi de Stéfan prend une forme particulièrement simple si l'on porte en abscisses les logarithmes de la température absolue, et en ordonnées les logarithmes du rayonnement : on obtient une droite.

On peut en effet rapidement négliger le terme t^4 de la formule aux températures élevées, et écrire simplement :

$$R = kT^4,$$

ou

$$\log R = \log k + 4 \log T.$$

Ce mode de représentation est commode pour rechercher si l'exposant de la température est bien constant.

Je me suis servi de cette remarque dans la discussion des résultats obtenus.

Une autre méthode, employée par quelques auteurs pour vérifier cette loi, consiste à calculer la température d'un corps noir d'après son rayonnement.

Voici les résultats de ce calcul pour les derniers points de l'expérience précédente, en adoptant le coefficient $57,1 \times 10^{-12}$.

Température mesurée.	Température calculée.	Erreur.	Erreur pour 100.
1200°...........	1225°	+25°	+2,08
1300...........	1314	+14	+1,07
1400...........	1403	— 3	—0,21
1500...........	1497,6	— 2,4	—0,16
1600...........	1598	— 2	—0,125

La température calculée est donnée par la formule

$$T = \sqrt[4]{\frac{\text{Rayonn}^{t} \text{ total}}{57,1 \times 10^{-12}} + t^4} - 273^\circ.$$

Ces résultats montrent tout le parti que l'industrie pourra tirer de cette loi pour l'évaluation des températures si élevées qu'on produit aujourd'hui couramment grâce à l'emploi des fours électriques.

Étude du rayonnement propre du corindon. — La matière employée à la construction du four m'a donné les résultats suivants, que je rapproche des précédents :

Température.	Rayonnement corindon.	Rayonnement four.
500.....................	26 mm	21
600.....................	42	35
700.....................	64	56
800.....................	94	87
900.....................	131	122
1000.....................	185	166
1100.....................	262	219
1200.....................	354	287
1300.....................	465	362
1400.....................	595	450

Il peut paraître bizarre que, dans ces conditions, cette matière donne un rayonnement plus élevé que l'enceinte close. Il ne faut pas se hâter de conclure que ce résultat est dû à de la luminescence. On a beaucoup trop employé, à mon avis, ce terme, qui ne dit rien, pour expliquer des phénomènes qui semblent contraires à la théorie.

Quand on dit, par exemple, que, l'éclat des raies ultra-violettes de l'arc étant supérieur à celui du cratère, on se trouve en présence d'un phénomène de luminescence, je pense qu'on pourrait trouver une explication plus plausible.

Il semble naturel d'admettre que la température de l'arc lui-même est supérieure à celle des charbons ; ces derniers, en effet, sont continuellement refroidis par conductibilité, et prennent d'ailleurs une température limite qui correspond au point d'ébullition du carbone. D'autre part, le pouvoir émissif des gaz est faible ; par conséquent, l'arc perd peu par rayonnement dans la partie infra-rouge ; enfin, c'est en ce point que se trouve la plus grande résistance et, partant, la plus grande dépense d'énergie et la plus haute température.

Dans le cas nous intéressant, il m'a semblé logique d'expliquer ces différences par une erreur systématique sur la mesure de la température.

Calculons l'erreur sur la température qui produirait des divergences de cet ordre sur le rayonnement.

Prenons, par exemple, le four à 1100° et le corindon à la même température supposée. Les rayonnements sont : 219 pour le four et 262 pour le corindon.

En nous reportant à la courbe qui représente le rayonnement du four électrique en fonction de la température, nous trouvons que, pour fournir un rayonnement de 262, ce four doit être à une température de 1165°.

En supposant que le corindon se comporte comme un corps noir parfait, ceci indiquerait que sa température superficielle est de 65° supérieure à la température centrale prise par le couple.

L'erreur pour 100 sur la température absolue du corps rayonnant est donc de

$$\frac{65 \times 100}{1438} = 4,52 \text{ pour } 100.$$

Il n'y a pas lieu, dans ces conditions, d'invoquer les phénomènes de luminescence; je n'ai rencontré qu'une seule fois un phénomène bien net de ce genre dans la première Partie de mon travail.

Lorsque la loi du rayonnement de Stéfan sera mieux appréciée, elle permettra de mesurer les températures avec une très grande précision. Remarquons que, dans l'exemple choisi, une variation de 262°-219°, soit 43 sur 219 ou 20 pour 100 environ, ne donne qu'une erreur de 4,5 pour 100 sur l'évaluation de la température.

Oxyde de chrome. — Ce corps m'a fourni les valeurs suivantes :

Température.	Rayonnement.
500	26
600	44
700	68
800	100
900	138
1000	188
1100	252
1200	334
1300	437
1400	564
1500	710

J'ai résumé dans le Tableau suivant l'erreur pour 100 commise dans l'évaluation de la température de la surface pour la perle d'oxyde de chrome. Cette erreur est calculée comme il a été dit précédemment, et en supposant que cet oxyde se conduit comme un corps noir non luminescent. Des déterminations directes faites en visant successivement le milieu et le bout libre d'une perle chauffée ont donné

des erreurs du même ordre, bien que plutôt inférieures.

Température de l'oxyde.	Rayonnement Cr^2O^3.	Erreur (différence entre θ_{oxyde} et θ_{four}).	θ du four correspondant au rayonnement de Cr^2O^3.	Erreur pour 100 sur la température absolue de l'oxyde de chrome.
700.....	68	38°	738° + 273 = 1011	3,76
800.....	100	38	838 » 1111	3,42
900.....	138	40	940 » 1213	3,30
1000.....	188	45	1045 » 1318	3,42
1100.....	252	50	1145 » 1423	3,50
1200.....	334	60	1260 » 1533	3,91
1300.....	437	85	1385 » 1658	5,13
1400.....	564	103	1053 » 1776	5,80

Pour obtenir les basses températures, le débit du chalumeau doit être faible et la flamme chauffe localement : l'erreur est élevée; il en est de même aux très hautes températures où le dard du chalumeau, renfermant beaucoup d'oxygène, devient moins volumineux.

Je donne ces chiffres pour montrer le degré de précision de mes mesures; je crois que l'on pense trop souvent obtenir une température uniforme en plongeant simplement un corps dans une flamme; on voit qu'il n'en est rien, et que, malgré les précautions que j'ai employées et l'uniformité relative due à la rotation du corps, les erreurs sont encore considérables.

Néanmoins, les résultats obtenus dans ce travail sont comparables entre eux, et l'on peut en tirer un certain nombre de déductions.

Charbon. — J'ai employé, pour cette série très difficile, du charbon de cornue très dense, car, en quelques instants, le charbon de lampe à arc est brûlé par le jet d'oxygène du chalumeau.

Il faut aussi prendre quelques précautions pour éviter

un court-circuit accidentel du couple par la matière conductrice de la perle. J'ai eu soin d'enduire les fils d'une bouillie de magnésie.

Température.	Rayonnement total.
500	24
600	42
700	70
800	105
900	145
1000	192
1100	250
1200	320
1300	410
1400	520

Des trois corps noirs étudiés, c'est le charbon qui donne les moindres différences avec le four électrique. Ce résultat est dû sans doute à sa bonne conductibilité calorifique.

Il m'a été impossible, pour ces trois corps, de dépasser 1400° à 1500°, à cause de l'énorme rayonnement à ces hautes températures.

Platine. — Le platine a souvent été étudié au point de vue du rayonnement; c'est le type des corps rayonnants polis. J'ai confectionné, par forgeage à chaud, un petit dé en platine épais; le métal, bien décapé, puis poli, a été monté sur le moteur électrique.

Température.	Rayonnement total.
500	4
600	5
700	9
800	15
900	22
1000	30
1100	40
1200	54
1300	72
1400	96
1500	123
1600	152

Après avoir été chauffée en flamme très réductrice, la surface du platine se ternit et son rayonnement augmente un peu. Il est passé de 40 à 48 dans ces conditions à 1100°.

Un chauffage en flamme oxydante lui rend sensiblement son pouvoir émissif initial.

II. — Étude des oxydes blancs.

J'ai dit en débutant que mon but était surtout d'étudier les corps ayant des applications à l'éclairage; j'ai donc étudié, dans ce sens, les oxydes suivants qui ont été proposés ou employés comme radiateurs lumineux :

La chaux; la magnésie; l'oxyde de zirconium; l'oxyde de lanthane; l'oxyde de thorium; l'oxyde de cérium, enfin le mélange d'oxydes de thorium et de cérium dans les proportions du bec Auer.

Tous ces oxydes proviennent de la maison Billault, qui avait préparé à l'occasion de l'Exposition une quantité assez grande d'oxydes rares purs. Lorsque j'ai eu à étudier à nouveau ces mêmes corps au point de vue lumineux dans la seconde Partie de ce travail, j'ai dû, pour un certain nombre d'entre eux (chaux, zircone, lanthane), préparer de nouvelles perles, les premières s'étant délitées. Je m'étais donc muni d'une certaine quantité de ces diverses matières qui avaient été purifiées à nouveau à mon intention.

Chaux. — J'ai étudié trois échantillons, pour me rendre compte de l'influence de la pureté des produits.

	Chaux provenant de calcination			
			du carbonate précipité.	
Température.	de la craie.	du marbre blanc.	O.	R.
500°..........	14	6	8	8
600..........	21	8	8,2	8,2
700..........	31	10	9,0	9,0
800..........	45	13	11	11

	Chaux provenant de calcination			
			du carbonate précipité.	
Température.	de la craie.	du marbre blanc.	O.	R.
900°	64	16	12	12
1000	84	20	15	15
1100	120	25	20	20
1200	148	31	26	25
1300	220	41	37	32
1400	400 (¹)	54	54	42
1500	»	79	86	54
1600	»	135	134	71
1700	»	260	216	90

On voit quelle importance peuvent avoir sur le rayonnement d'un corps les impuretés qu'il renferme.

Analyse de la craie ayant servi : SiO^2, 0,70 pour 100; Al^2O^3 et Fe^2O^3, 2,35 pour 100 (Fe^2O^3 à l'état de traces).

J'ai observé pour la première fois, en faisant la série relative à la chaux très pure provenant du carbonate précipité, un phénomène que je n'ai jamais vu signalé, et qui semble être à peu près général pour tous les oxydes : Ayant cru remarquer que la teinte de la matière chauffée semblait dépendre de la nature de la flamme, c'est-à-dire de son état réducteur ou oxydant, je me suis appliqué à faire deux séries, la première (colonne O) avec le maximum d'oxygène, et la seconde (R) en employant la quantité la plus petite possible de ce gaz.

Les résultats sont, on le voit, très différents au-dessus de 1300°. J'aurai l'occasion de revenir longuement sur ce curieux phénomène.

(¹) Il a été impossible d'aller à plus de 1450° avec cette matière dont le rayonnement augmente très rapidement à ce moment.

Magnésie. — Cet oxyde a fourni les résultats suivants :

Température.	Rayonnement.
500°	9
600	13
700	18
800	25
900	33
1000	42
1100	52
1200	65
1300	83
1400	106
1500	140
1600	186
1700	264

Cette matière provenait du carbonate précipité; elle subit un retrait énorme et prend un aspect porcelanique après avoir été portée à 1700°. Les cylindres non recuits avaient un diamètre de 10^{mm}; après les séries, le diamètre n'est plus que de 7^{mm}. La matière est donc réduite au tiers du volume primitif; sa dureté est suffisante pour rayer le verre.

Zircone. — Malgré une légère différence de teinte en flamme oxydante et réductrice, les variations sur le rayonnement sont assez faibles pour être de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Voici les résultats obtenus :

Température.	Rayonnement.
500°	18
600	26
700	36
800	50
900	67
1000	88
1100	112
1200	145
1300	189
1400	256
1500	354
1600	480
1700	640

Lanthane. — Mêmes remarques que pour la zircone; cependant les variations d'éclat lumineux sont beaucoup plus marquées : cette matière m'a en effet donné ultérieurement deux courbes de rayonnement *lumineux* suivant la nature de la flamme.

Voici les résultats obtenus :

Température.	Rayonnement.
°	
500	8
600	13
700	18
800	24
900	33
1000	44
1100	57
1200	76
1300	100
1400	136
1500	180
1600	246
1700	354

Oxyde de thorium. — L'oxyde de thorium, au contraire, donne des résultats très nets à ce point de vue : sa couleur en flamme réductrice est d'un blanc verdâtre, elle est d'un blanc rosé en flamme oxydante. Le rayonnement calorifique est très différent. Il m'a cependant été impossible d'obtenir nettement des points en flamme réductrice au-dessous de 900°.

	Rayonnement.	
Température.	Flamme oxydante.	Flamme réductrice.
°		
500	7	»
600	10	»
700	15	»
800	21	»
900	28	18
1000	50	24
1100	56	30
1200	78	38
1300	108	50
1400	142	69
1500	184	99
1600	228	138

Oxyde de cérium. — C'est, de tous les oxydes étudiés, celui qui donne avec le plus de netteté les différences de coloration signalées.

Contrairement à la chaux et à l'oxyde de thorium, le rayonnement du cérium est *plus grand* en flamme réductrice qu'en flamme oxydante. La teinte est alors d'un rouge de sang aux hautes températures et devient rouge-brique vers 900°. En flamme oxydante, la teinte est d'un bleu verdâtre.

Le rayonnement en flamme réductrice est *plus grand que celui des corps noirs et du four électrique à la même température.*

Voici les résultats obtenus, dont j'ai rapproché ceux fournis par l'oxyde de chrome, qui se comporte, ainsi que nous l'avons vu, à la façon d'un corps noir :

	Oxyde de cérium.		
Température.	Flamme oxydante.	Flamme réductrice.	Oxyde de chrome.
500°	»	»	26
600	»	»	44
700	»	»	68
800	28	104	100
900	58	140	138
1060	103	200	188
1100	172	290	252
1200	272	404	334
1300	»	»	»
1400	»	»	»

Voulant me convaincre de l'exactitude de ces résultats,

Fig. 13.

j'ai déposé sur la moitié de la longueur d'une perle de cérite (*fig.* 13) une couche d'oxyde de chrome ; il m'était

facile de pointer avec ma lunette de part et d'autre de la ligne de démarcation des deux oxydes, qui, chauffés simultanément, se trouvaient ainsi portés à une même température.

Les résultats ont été les suivants :

	Flamme réductrice.	
Température.	Cérium.	Oxyde de chrome.
730°	72– 69	71– 71
810	102–109	95– 97
875	140–141	131–131
940	178–178	155–157
1000	218	195
990	183	173
1020	270	247
1040	302	265

Je n'ai pas tracé de courbe pour ces quelques points, qui concordent d'ailleurs avec les précédentes mesures; je les donne tels qu'ils ont été relevés sur mon cahier d'expériences.

Nous nous trouvons bien ici en présence d'un phénomène de *luminescence*. Je dirai plus loin, à la suite de quelques expériences sur les manchons incandescents, quelle pourrait être l'explication de ce résultat paradoxal.

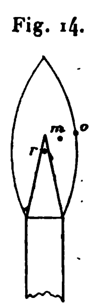
Voulant savoir si ces effets ne sont pas dus à la présence de l'oxyde de carbone dans la flamme, j'ai chauffé la perle en alimentant le chalumeau par de l'hydrogène. Les résultats sont demeurés les mêmes, mais, trois fois de suite, en faisant cette expérience, le couple a fondu, sans doute par la formation d'un siliciure de platine, mon hydrogène n'étant pas purifié. Ceci montre la grande porosité de ces oxydes qui, même sous une épaisseur de plusieurs millimètres, se laissent si facilement traverser par les gaz.

Ayant enduit la soudure d'un couple platine-platine rhodié d'une pâte de cérite, je l'ai placée dans divers

points de la flamme d'un bunsen. Quoique les températures ainsi mesurées n'aient aucune signification, on peut néanmoins en tirer une idée de la répartition de la chaleur dans la flamme.

En *o* (*fig.* 14), où la flamme est très oxydante, la

Fig. 14.



matière paraît d'un vert bleuâtre, la température indiquée par le couple est de 1180°. En *m*, partie moyenne *où s'opère la combustion,* 1040°, la couleur de la matière est d'un rouge de sang. En *r*, au-dessous du sommet du cône bleu, la matière reprend sa couleur verdâtre et la température indiquée est de 1130°.

En résumé, la température de la soudure passe par un *minimum* quand la matière passe dans la zone *où la réaction* des deux gaz l'un sur l'autre s'effectue. C'est à ce moment que le rayonnement calorifique est le plus intense.

J'ai refait la même expérience en débarrassant le couple de son enduit de cérite; voici les résultats comparatifs de ces deux expériences :

	Platine	
	nu.	recouvert de cérite.
Zone *o*	1380°	1180°
» *m*	1280	1040
» *r*	1130	1130

J'ai répété plusieurs fois ces deux séries; les résultats n'ont pas toujours été très concordants en valeur absolue, mais l'*ordre* de la répartition des températures *est resté*

le même quelles que fussent la grosseur des fils du couple et la provenance de l'oxyde employé (¹).

Matière Auer. — Sous ce titre, je désigne un mélange de 98,7 parties d'oxyde de thorium avec 1,3 partie d'oxyde de cérium. C'est la matière qui constitue le plus généralement maintenant les manchons incandescents.

Il a été dit que le mélange mécanique de ces deux oxydes n'agit pas comme celui qui provient de la calcination du mélange de nitrates (²).

La perle qui m'a servi a donc été faite par la méthode habituelle en employant de la poudre de manchons Auer, qui a été mise obligeamment à ma disposition par M. Méker, ingénieur à la Société Denayrouze.

Comme il y avait lieu de s'y attendre, les résultats généraux sont restés dans *le sens* du thorium, c'est-à-dire que le rayonnement est plus grand en flamme oxydante :

	Flamme	
	réductrice.	oxydante.
500°	6	12
600	10	16
700	16	22
800	20	30
900	30	50
1000	46	76
1100	70	116
1200	108	166
1300	150	240
1400	208	354
1500	300	490
1600	430	»

Remarque. — Tous les rayonnements sont exprimés, dans ce premier Chapitre, en divisions arbitraires de la lunette; nous verrons plus loin comment il est possible de

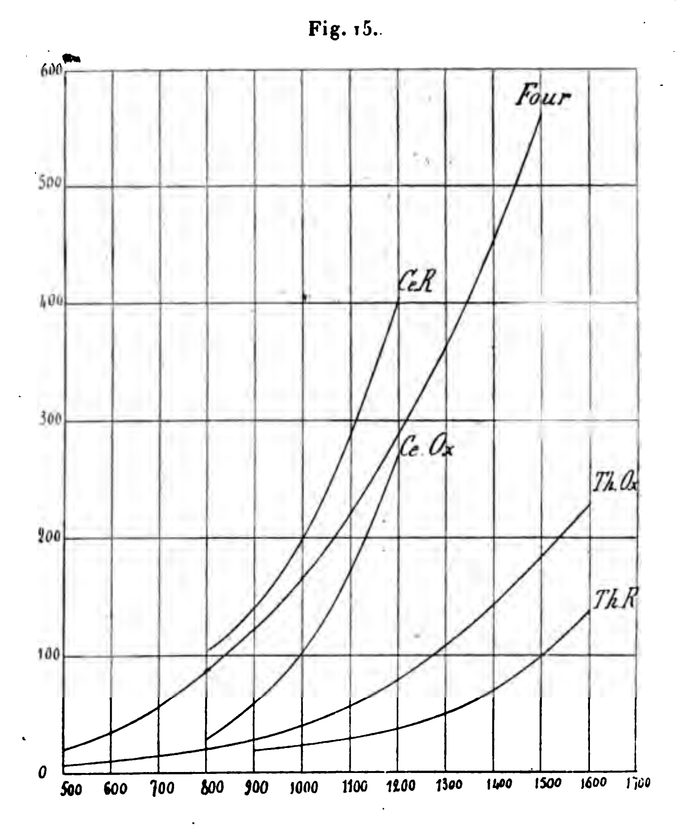
(¹) Je remercie ici mon ami G. Urbain, ingénieur à la Compagnie générale d'Électricité, qui a bien voulu me donner un oxyde tout à fait pur qu'il a préparé spécialement pour cette expérience.

(²) Le Chatelier et Boudouard, *loc. cit.*

passer de ces divisions à une unité plus logique : le nombre de watts rayonnés par centimètre carré de la substance à chaque température.

La figure 15 représente graphiquement les résultats

Fig. 15.



numériques donnés dans ce Chapitre relativement aux oxydes de thorium et de cérium en flamme oxydante et réductrice et l'allure du rayonnement du four électrique.

Discussion des résultats. — Plusieurs auteurs ont essayé de représenter la loi du rayonnement de corps quelconques par des formules analogues à celle qui régit l'émission du corps noir, en choisissant une puissance appropriée de la température absolue.

Dans les cas les plus simples (rayonnement du platine, par exemple), les résultats obtenus sont tout à fait contradictoires. D'après Paschen, le coefficient a, qui devrait être constant, varierait de 4 à 39 dans un intervalle de 1400°; l'exposant serait 5,42 ([1]). Or, c'est précisément l'étude des résultats obtenus par Tyndall pour le rayonnement d'un fil de platine qui a amené Stéfan à formuler la loi de la quatrième puissance.

Kurlbaum et Lummer ([2]) trouvent un exposant égal à 5.

Il semble bien difficile d'admettre, *a priori*, que les oxydes puissent suivre une loi aussi simple, surtout ceux dont le rayonnement dépend de la constitution chimique de la flamme.

J'ai néanmoins cherché s'il ne serait pas possible de représenter le rayonnement de quelques-uns d'entre eux par une relation de la forme

$$R = aT^x,$$

en négligeant le terme en t de la loi de Stéfan

$$R = a(T^4 - t^4).$$

Si la loi est de cette forme, on obtiendra une droite, en portant en abscisses les logarithmes des températures absolues et en ordonnées les logarithmes du rayonnement.

Le coefficient angulaire fournira l'exposant de la puissance, et l'ordonnée à l'origine le logarithme du coefficient a.

Résultats obtenus. — Le charbon, le corindon et l'oxyde de chrome satisfont bien à la loi en T^4, mais avec un exposant $a = 72$ différent de celui trouvé pour le four, $a = 57,1$. Ceci correspond sensiblement aux erreurs systématiques commises sur la mesure des températures de ces corps et dont il a été parlé précédemment. On peut

---

([1]) *Wied. Ann.*, t. LX, 1897, p. 685 et 704.

([2]) *Berl. Akad. Ber.*, t. XI, 1894.

donc dire qu'au degré d'approximation de ces mesures ces trois corps se comportent comme des corps noirs parfaits.

Pour le platine, je trouve la loi $R = 11,4 T^{4,1}$; le coefficient a obtenu montre que, à température égale, le rayonnement est cinq fois plus faible que celui du four. Quant à l'exposant, il est à peu près identique à celui des corps noirs. Peut-être ce résultat, qui est en contradiction avec les mesures citées précédemment, est-il imputable au mode de chauffage employé, qui tend, ainsi que je l'ai dit, à dépolir la surface du métal, ce qui le rapproche des corps à grand pouvoir émissif.

La zircone et la magnésie fournissent des graphiques logarithmiques assez curieux : on obtient, pour chacun de ces corps, *deux droites* qui se coupent.

Pour la zircone la loi serait, de 500° à 1200°,

$$R = 40,6 \times T^{3,2}$$

et de 1300° à 1700°

$$R = 15,24 \times T^{5,5}.$$

Ceci permet de calculer le rayonnement qu'on obtiendrait si la première droite se poursuivait jusqu'à 1700° et de se faire une idée de la grandeur du phénomène :

	Rayonnement observé.	Rayonnement d'après la 1re droite extrapolée.	Différence.
1300°....	189	189	0
1400....	256	214	42
1500....	354	263	91
1600....	480	316	164
1700....	640	380	260

Il n'y a donc aucune hésitation possible : la zircone semble se transformer à 1300° et prendre une autre loi de rayonnement.

On peut inversement calculer la température que la

matière devrait avoir pour satisfaire à la première loi de rayonnement.

	Température calculée par la loi en $T^{3,2}$.	Différence.
1300°	1300	0°
1400	1480	80
1500	1650	150
1600	1830	230
1700	2030	330

Des divergences de cet ordre sont inadmissibles; au contraire, les résultats calculés par la loi en $T^{5,5}$ sont en accord complet avec l'expérience.

Pour la magnésie, le point anguleux se trouve à 1500°. De 500° à 1500°, la loi est $R = 19,8T^{3,2}$ et de 1500° à 1700° : $R = 2,25T^{7}$.

La chaux *oxydée* ou *réduite* donne lieu à des courbes très accentuées, pour lesquelles une simple *loi en puissance* ne saurait représenter l'allure du phénomène. En flamme réductrice, l'exposant varierait de 1,4 entre 700° et 800° à 4,16 entre 1300° et 1400°; en flamme oxydante, on trouve de 700° à 800° : 1,4 comme exposant, et 8,82 de 1600° à 1700°.

L'oxyde de lanthane est identique à la magnésie de 700° à 1000°; mais, à ce moment, l'allure du rayonnement devient nettement courbe et l'exposant, qui était 3,2 à 1000°, atteint 9,65 entre 1600° et 1700°.

L'oxyde de thorium *oxydé* présente un point anguleux peu net vers 900°, et l'exposant passe de 3,2 à 4,45. Il en est de même du thorium réduit, où la brisure se produit vers 1300°; l'exposant du début, 3,4, passe à ce moment à 6,52.

L'oxyde de cérium en flamme réductrice a une allure bien représentée par la formule $R = 20T^{6,8}$; quant au cérium oxydé, son allure est nettement courbe, l'exposant variant de 3,59 de 800° à 900° à 5,17 de 1100° à 1200°.

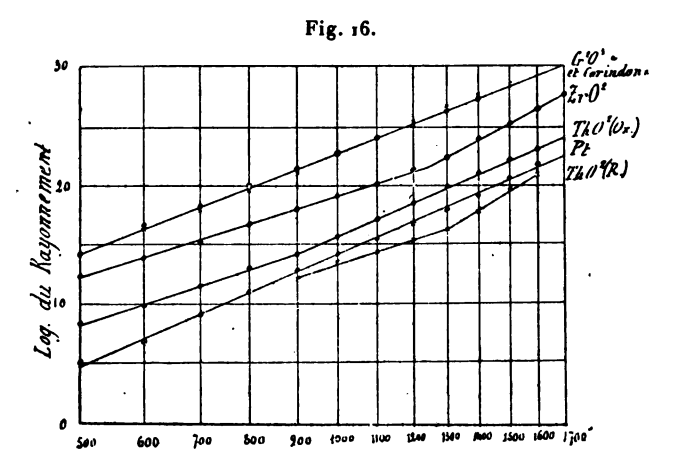
Enfin, le mélange Auer donne deux droites en flamme oxydante : de 500° à 800°, exposant 3,0, et de 800° à 1500°, exposant 4,3.

En flamme réductrice, on obtient également deux droites : la première de 500° à 900°, exposant 3,3, et la seconde de 900° à 1600°, exposant 3,7.

Ces résultats tendraient à démontrer que, pour la plupart des oxydes étudiés, il se produit à haute température des variations dans la constitution physique ou chimique de ces corps. Ces variations pourraient être progressives, comme dans le cas des oxydes qui donnent lieu à des courbes, ou, au contraire, se produire brusquement à une température déterminée qui correspondrait à un *point de transformation* de la matière.

La figure 16 traduit graphiquement ces résultats pour

Fig. 16.



l'oxyde de chrome, le corindon, la zircone, l'oxyde de thorium en flamme oxydante et réductrice, et enfin le platine. On a porté en abscisses les logarithmes des températures absolues correspondant aux températures vulgaires inscrites sur la courbe. Tous ces corps donnent, comme on le voit, des lignes droites présentant, pour plusieurs, des brisures très nettes.

ÉTALONNAGE DE LA LUNETTE : VALEUR DE 1^{mm} DE DÉVIATION, EN WATTS RAYONNÉS PAR CENTIMÈTRE CARRÉ D'UN CORPS NOIR.

I. Quelques physiciens ont essayé de déterminer en valeur absolue le coefficient a de la loi de Stéfan appliquée à un corps noir :

$$a = \frac{R}{T^4 - t^4}.$$

Le rayonnement R est exprimé généralement en calories-gr.-degré par seconde, mais on peut aussi l'évaluer en watts dissipés par centimètre carré, en remarquant que 1 petite calorie par seconde correspond à

$$0,425 \times 9,81 = 4,16 \text{ watts}.$$

Voici les principaux résultats obtenus pour a :

		$\frac{\text{calories-grammes}}{\text{cm}^2\text{-seconde}}$	$\frac{\text{watts}}{\text{cm}^2}$
Lehnebach...........	1874	$1,10 \times 10^{-12}$	$4,59 \times 10^{-12}$
Kundt et Warburg ...	1875	1,01	4,21
Warburg	1875	1,10	4,59
Graetz	1880	1,08	4,50
Christiansen	1883	1,21	5,04
Kurlbaum	1898	1,28	5,32

Les mesures de ce dernier auteur semblent présenter une grande sûreté; la méthode employée consiste à mesurer l'élévation de température du fil d'un bolomètre recevant la radiation d'une enceinte noire portée à une température connue.

On cherche ensuite quel nombre de watts il faut dépenser dans le même fil pour obtenir la même élévation de température. En adoptant le coefficient de cet auteur (5,32 watts)$\times 10^{-12}$, on trouve que, pour ma lunette, 1^{mm} de déviation vaut 0,0932 watt par centimètre carré.

II. Il m'a semblé intéressant, autant pour retrouver

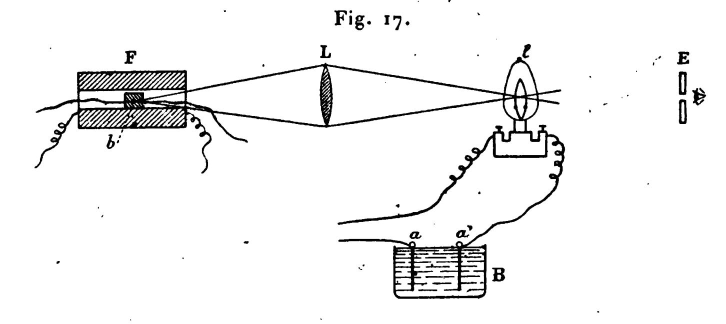
ce coefficient que pour étudier la loi de Stéfan elle-même, d'employer comme source rayonnante une lampe à incandescence, pour laquelle la mesure des watts dépensés est très facile.

Cependant, il est nécessaire de connaître la température du filament qui est inaccessible.

Pour cela, j'ai employé une méthode qui est une variante de celle qui m'a déjà servi dans la mesure de l'absorption de la fluorine :

On fait, au moyen d'une lentille L dans le plan du filament de la lampe l, l'image du bloc b chauffé dans le four électrique F déjà décrit (*fig.* 17). L'œil, placé à la

Fig. 17.



distance de la vision distincte, derrière un petit diaphragme E qui sert d'œilleton pour fixer la visée, voit donc, s'il est placé dans le prolongement de l'axe du four, le filament se projeter sur le bloc b.

Si on lance alors un courant électrique réglable par un rhéostat à liquide B dans la lampe, il est possible d'amener son éclat à être tellement voisin de celui du four que le filament disparaît complètement sur le fond de ce dernier (*fig.* 18).

J'ai admis que la température du filament est la même que celle du four, quand l'équilibre photométrique est établi. Il reste cependant une cause d'erreur : entre le filament et l'œil, il n'y a qu'une surface de verre, celle de l'ampoule; entre le four et l'œil, il y en a trois : les deux

faces de l'ampoule et la lentille. Quelle est l'erreur qui en résulte?

L'expérience m'a montré que l'introduction d'une lame

Fig. 18.



de verre entre la lampe et le four ne semble pas affaiblir sensiblement ce dernier.

Ce résultat paradoxal provient de ce que la comparaison photométrique est plutôt basée, dans ces conditions, sur l'*égalité de teinte*, pour laquelle l'œil est très sensible, que sur l'égalité d'intensité.

C'est, à mon avis, ce qui explique pourquoi les spectrophotomètres ne permettent souvent pas de déceler numériquement, par l'étude des radiations élémentaires de deux sources, des différences de teinte que l'œil nu perçoit aisément dans la lumière totale donnée par ces sources.

J'ai voulu néanmoins évaluer la cause d'erreur signalée plus haut, en interposant un nombre croissant de lames de verre à faces parallèles d'épaisseur 5^{mm} entre le four et la lampe.

J'ai trouvé qu'après l'interposition de chaque lame il fallait diminuer le wattage d'environ 0,6 watt, ce qui correspondrait à 9°,4 d'erreur sur la température du four, qui était à ce moment à 1300°. L'erreur systématique est donc, pour les deux surfaces supplémentaires que traversent les radiations du four, de 19° sur 1300°. Cette correction, inférieure à 2 pour 100, est de l'ordre de grandeur des erreurs photométriques ; je n'en ai pas tenu compte.

Voici les résultats obtenus sur deux types de lampes très différents :

Température.	$(T^4-\overline{300}^4)10^{-12}$	Watts absorbés. Lampe n° 1. Totaux.	Par centimètre carré.	$\frac{W\times 10^{12}}{S(T^4-\overline{300}^4)}$ (1).	Watts absorbés. Lampe n° 2. Totaux et (2) par centimètre carré.	$\frac{W\times 10^{12}}{S'(T^4-\overline{300}^4)}$ (1).
700°	0,888	4,2	2,92	3,20 w	2,4	2,70
800	1,318	6,1	4,27	3,13	3,8	2,90
900	1,885	8,9	6,23	3,16	5,6	2,98
1000	2,618	12,0	8,4	3,10	8,2	3,13
1100	3,542	15,9	11,10	3,04	11,4	3,11
1200	4,710	20,7	14,50	2,96	15,2	3,10
1300	6,120	27,0	18,90	2,99	20,1	3,09
1400	7,830	34,3	24,00	2,96	24,5	3,13
1500	9,880	43,2	30,20	2,95	31,8	3,22

(1) Pour mesurer S et S′, surfaces émissives des filaments, on a brisé les lampes : et l'on a mesuré directement leurs dimensions; le diamètre est mesuré au microscope

$$S=\pi dl=3,14\times 0^{mm},275\times 160^{mm}=142^{mm^2},8,$$ lampe à gros fil n° 1.

$$S'=3,14\times 0^{mm},178\times 179^{mm}=100^{mm^2},0,$$ lampe à fil fin n° 2.

(2) La lampe ayant par hasard une surface exactement égale à 1^{cm^2}.

On voit d'abord que le rendement de la lampe à gros fil est moins bon aux basses températures, sans doute à cause des pertes par les attaches. On remarque en outre que le rapport $\frac{W}{S(T^4-300^4)}$ *décroît* régulièrement pour la lampe à gros fil (n° 1) et qu'il *croît* au contraire pour la lampe à fil fin. Enfin ce coefficient est très éloigné de celui de M. Kurlbaum 5,32 (enceinte noire) et même de 4,67 qui se rapporte, d'après cet auteur, à une surface plane noircie.

J'ai pensé qu'il y avait lieu de faire à ces mesures quelques corrections provenant :

1° De l'action de l'ampoule qui tend à *diminuer* le rayonnement du filament;

2° Des attaches qui tendent à le faire paraître *trop grand* en dissipant, par conductibilité, de la chaleur qui est perdue pour le rayonnement.

Etude du verre de l'ampoule. — Comment se comporte le verre de l'ampoule par rapport au filament? Transparent pour la lumière, il réfléchit métalliquement les grandes longueurs d'onde, comme MM. Rubens et Aschkinass l'ont démontré ([1]). Pour ces radiations, l'enceinte est à une température *apparente* égale à celle du filament; pour celles qui traversent sans absorption sensible, les choses se passent au contraire comme si la paroi de verre n'existait pas.

On peut concevoir une enceinte de pouvoir émissif égal à l'unité et à une température telle que cette enceinte puisse remplacer le verre de la lampe sans modifier les conditions d'équilibre thermique du filament.

Je désignerai sous le nom de *température fictive* de cette enceinte la température absolue qu'elle devrait avoir pour réaliser ces conditions.

([1]) *Annalen der Physik und Chemie*, t. LXV, 1898, p. 241.

Il est impossible *a priori* de calculer cette température fictive en fonction de celle du filament; le seul procédé pour l'obtenir consiste à l'évaluer expérimentalement.

Pour cela j'ai visé avec ma lunette le petit four électrique *vu par réflexion* dans une glace mince de verre ($e = 0^{mm},88$), puis je l'ai visé *au travers* de la même glace placée à 45°. Enfin, j'ai mesuré le four nu à la même température.

Voici les résultats obtenus :

	mm
Four nu	50,5
» par réflexion à 45° dans la glace	4,1
» par transmission	31,5

On voit que la somme des intensités réfléchie et transmise $4,1 + 31,5 = 35,6$ est loin d'être égale à l'intensité du rayon incident. La lunette ne laisse donc passer que 27 pour 100 des rayons réfléchis, très riches en radiations de grande longueur d'onde, car l'absorption du verre est négligeable sous cette faible épaisseur comme l'indiquent les résultats suivants obtenus avec des lames d'épaisseur croissante :

	mm
Four nu	50,5
» + lame de $0^{mm},15$	38,0
» + » $0^{mm},3$ (verre de la lampe n° 2)	32,0
» + » $0^{mm},88$ étudiée précédemment	32,0
» + » $13^{mm},0$	19,0
» + » $34^{mm},5$	14,5
» + » d'épaisseur nulle, déviation calculée d'après les valeurs précédentes	39,3

On remarque d'abord que l'absorption de la lame de $0^{mm},88$ est restée sensiblement la même normalement qu'à 45°. S'il n'y avait que des radiations lumineuses, ce rapport calculé, entre le faisceau réfléchi normalement et à 45°, serait de $\frac{6}{9}$ pour $n = 1,50$, d'après les formules connues de Fresnel.

Le seul procédé pour évaluer l'intensité de ce faisceau réfléchi consiste à le calculer par différence entre le faisceau direct et le faisceau transmis (on suppose que l'absorption proprement dite du verre est négligeable).

J'ai donc fait deux séries de mesures de la chaleur rayonnée par le four : 1° nu ; 2° avec interposition du verre de la lampe qui avait été brisée.

Température du four.	Déviation sans rien Δ_0.	$\frac{\Delta_0}{T^4 - t^4} \times 10^{12}$.	Déviation avec lame Δ_1.	Différence $\Delta_0 - \Delta_1$.
500°	5,5			
600	7,5	13,10	3,0	4,5
700	12,0	13,50	6,0	6,0
800	18,5	14,02	10,5	8,0
900	27,5	14,58	16,0	11,5
1000	38,0	14,51	24,0	14,0
1100	51,5	14,54	33,0	18,5
1200	68,0	14,46	46,0	22,0
1300	89,0	14,54	61,0	28,0
1400	115,0	14,56	77,5	37,5
1500	143	14,49	96,0	47,0

Ces mesures ont été faites avec un autre galvanomètre que celui qui m'a servi jusqu'ici, pour lequel

$$\frac{\Delta}{T^4 - t^4} \times 10^{12}$$

était 57,1. J'ai calculé le rapport $\frac{\Delta_0}{T^4 - t^4} \times 10^{12}$ qui est, on le voit, très constant et dont la moyenne prise entre 900° et 1500° est de 14,525.

Ces résultats permettent d'évaluer la *température fictive de l'enceinte noire, qui jouerait par rapport au filament le même rôle que le verre de l'ampoule.* Il suffit en effet, pour cela, de relever, sur la courbe qui représente le rayonnement du four, la température fictive qui correspond au rayonnement réfléchi par le verre de l'ampoule donné par la colonne $\Delta_0 - \Delta_1$.

Elle avait été prise jusqu'ici comme étant égale à la température ambiante, dans le Tableau précédent relatif aux deux lampes. Voici le résultat de ce nouveau calcul:

Température du filament. θ.	Température apparente de l'ampoule θ_0.	$(\theta^4-\theta_0^4)10^{-12}$.	$\frac{W}{cm^2}$.	$\frac{W\,cm^2}{\theta^4-\theta_0^4}\times 10^{+12}$.
700°	550	0,446	2,4	5,38
800	615	0,716	3,8	5,30
900	695	1,013	5,6	5,51
1000	740	1,586	8,2	5,17
1100	800	2,23	11,4	5,12
1200	840	3,17	15,2	4,79
1300	910	4,18	20,1	4,80
1400	1000	5,23	24,5	4,70
1500	1070	6,62	31,8	4,81

J'ai choisi, pour faire cette correction, la lampe à fil fin pour laquelle la correction due aux attaches doit être plus faible. On remarque que le rapport $\frac{W}{\theta^4-\theta_0^4}\times 10^{+12}$ diminue maintenant *avec la température;* ceci ne doit pas nous étonner, car la chaleur perdue par les attaches (qu'on peut supposer proportionnelle à la différence de température entre le filament et la douille) est relativement plus grande à basse température, quand le rayonnement est faible.

Calculons le coefficient relatif à ces attaches et, pour cela, écrivons que pour deux températures θ et θ' du filament la loi de Stéfan s'applique

$$\frac{W-a(\theta-20^\circ)}{W'-a(\theta'-20^\circ)}=\frac{\theta^4-\theta_0^4}{\theta'^4-\theta_0'^4},$$

θ_0 et θ_0' étant les températures apparentes de l'ampoule qui correspondent aux températures θ et θ' du filament choisies et W et W' les watts dépensés.

J'ai trouvé ainsi $a=4,28\times 10^{-4}$, ce qui permet de

faire la correction :

Température du filament.	Watts totaux par centimètre carré.	Watts perdus dans les attaches.	Différence ou watts rayonnés.	$10^{12} \times \frac{\text{W. ray.}}{\theta^4 - \theta_0^4}$.	Erreur.
700........	2,4	0,30	2,10	4,70	—0,04
800........	3,8	0,34	3,46	4,83	+0,09
900........	5,6	0,39	5,21	4,75	—0,01
1000.......	8,2	0,43	7,77	4,87	+0,13
1100.......	11,4	0,47	10,93	4,90	+0,16
1200.......	15,2	0,51	14,69	4,65	—0,09
1300.......	20,1	0,56	19,54	4,66	—0,08
1400.......	24,5	0,60	23,90	4,58	—0,22
1500.......	31,8	0,64	31,16	4,70	—0,03

La constance de ce rapport est assez bonne, si l'on réfléchit qu'il est le résultat de cinq mesures successives :

1° Mesure au couple de la température du four;

2° Équilibre photométrique de la lampe;

3° Mesure des watts dissipés;

4° Mesure du rayonnement du four nu;

5° Mesure du rayonnement du four avec lame du verre de la lampe.

La moyenne de ces mesures donne $\frac{W}{\theta^4 - \theta_0^4} \times 10^{12} = 4,74$ qui est comprise entre 5,32 et 4,67 donnés par M. Kurlbaum pour une enceinte noire et une surface rayonnante noircie. C'est peut-être l'omission d'une correction de ce genre qui a empêché M. Compan de vérifier plus complètement la loi de Stéfan aux basses températures ([1]).

Les résultats que m'a fournis la lampe à gros fil sont moins bons, sans doute à cause de la grosse correction des attaches, pour laquelle j'ai trouvé

$$a = 15,7 \times 10^{-4}$$

([1]) *Comptes rendus*, 18 novembre 1901, p. 813.

soit quatre fois plus que pour la lampe à fil fin, ce qui donne pour le coefficient de Kurlbaum :

$$10^{12} \times \frac{W}{\theta^4 - \theta_0^4} = 4,33.$$

CHAPITRE II.

Mesure du rayonnement lumineux.

I. — Emploi d'une lampe a incandescence comme étalon a éclat variable.

J'ai déterminé, dans le Chapitre précédent, le rayonnement total de quelques oxydes. Ce rayonnement, ramené au centimètre carré et exprimé en watts, représente en quelque sorte l'*éclat calorifique* du corps à la température considérée.

Mon but étant de mesurer le rendement optique, rapport de l'énergie calorifique rayonnée sous forme de lumière à l'énergie totale, il me fallait déterminer également l'*éclat lumineux* des mêmes oxydes à différentes températures.

J'ai employé pour cela une méthode de comparaison, en prenant comme étalon d'éclat variable le fil d'une lampe à incandescence, et cela pour une longueur d'onde convenablement choisie.

On pourrait, dans ce but, se servir des spectrophotomètres, mais l'intensité du rayon après son passage par la fente, son étalement par le prisme et à la suite des nombreuses réflexions subies dans tout le système optique, est si faible qu'on ne pourrait commencer les mesures qu'à une température trop élevée.

Pour justifier l'emploi de la lampe à incandescence je ferai remarquer qu'aucune des corrections dont elle doit être affectée, pour la détermination du coefficient de la loi de Stéfan, ne subsiste ici.

La lampe étant photométrée directement au moyen d'un étalon Carcel, on ne lui demande que de reprendre toujours le même éclat pour chaque régime électrique d'étalonnage.

Or, ceci est très bien réalisé, car la lampe fonctionne dans toutes ces mesures au-dessous de son régime normal (1900°), et se conserve, par conséquent, longtemps identique à elle-même.

La seule difficulté a été la détermination des dimensions du filament, la lampe ne pouvant être sacrifiée comme dans les mesures relatives à l'étalonnage de la lunette.

Pour cela j'ai reproduit photographiquement la lampe faiblement poussée et placée devant un grand verre dépoli éclairé par transparence. Il est facile, dans ces conditions, d'obtenir une reproduction photographique sur laquelle le fil paraît en noir, sur le fond éclairé, près des attaches qui le refroidissent, et en clair dans les autres régions. En le mesurant à l'endroit où il a presque la même intensité que le fond on se met à l'abri de l'irradiation photographique dont j'ai étudié autrefois les lois [1] et qui tend, on le sait, à augmenter les dimensions des objets très lumineux.

Il faut également remarquer que, contrairement à ce qui a lieu pour la mesure des watts dissipés par centimètre carré dans les expériences précédentes, la surface utile est ici la surface *projetée* sur un plan parallèle à l'axe du fil. C'est, en effet, cette surface qui rayonne utilement sur le photomètre. J'ai ainsi trouvé $0^{cm^2},360$.

II. — Choix d'un écran absorbant.

L'écran vert indiqué par M. Crova comme représentant bien l'intensité moyenne de la région étroite du spectre

---

(1) *Sur l'irradiation photographique* (*Comptes rendus*, 21 mars 1898)

lumineux ([1]), et qui est constitué, comme on sait, par un mélange approprié de perchlorure de fer et de chlorure de nickel renfermé dans une cuve à faces parallèles, n'est pas assez monochromatique pour atténuer les grandes différences de teinte que j'ai rencontrées dans mes expériences.

A la suite de quelques essais j'ai adopté un écran formé de deux verres verts superposés : le premier, à base d'urane, laisse passer trois bandes extrêmement étroites, deux vertes et une rouge ; le second a pour but d'absorber la bande rouge.

Les deux bandes vertes qui subsistent, mesurées au moyen d'un réseau, ont été trouvées correspondre à $0^{\mu},522$ et $0^{\mu},562$; cette dernière est très intense, c'est donc par rapport à elle que l'œil effectue la comparaison photométrique.

Voici quelques résultats relatifs à la lampe étalon relevés sur les courbes qui donnent, pour cette lampe, en fonction du nombre de watts, l'éclat du filament et sa température :

Watts fournis à la lampe.	Éclat lumineux : $\frac{\text{carcels}}{\text{cm}^2}$.	Température du filament.
watts		
6,1	0,0000	900
8,2	0,00225	1000
11,0	0,0075	1100
14,3	0,024	1200
8,2	0,072	1300
22,4	0,172	1400
27,6	0,398	1500
34,8	0,885	1600 ([2])
42,45	1,57	1700
51,29	2,85	1800
61,59	5,10	1900

Il est donc facile, grâce aux deux premières colonnes

([1]) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 252, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VI, p. 268.

([2]) Extrapolé d'après les watts fournis.

de ce Tableau, de déterminer l'éclat intrinsèque d'un corps chaud, pour la radiation choisie, en mesurant les watts fournis à la lampe quand l'équilibre photométrique du fil de cette dernière est établi sur le corps.

Cependant, nous opérons ici en lumière monochromatique verte, et j'ai trouvé qu'il est nécessaire de faire subir une correction aux résultats, provenant de l'interposition des deux surfaces vitreuses supplémentaires (lentille qui fait l'image du filament et première face de l'ampoule entre l'oxyde étudié et la lampe elle-même. (Le montage est le même que celui de la figure 17, on a remplacé le diaphragme E par l'écran absorbant.)

Pour cela, j'ai étudié la loi de croissance de l'absorption en fonction du nombre de lames supplémentaires que j'ajoutais.

J'ai trouvé ainsi une absorption de 7 pour 100 de la lumière incidente par lame ajoutée. En d'autres termes, le rendement d'une lame de verre est dans ces conditions de 93 pour 100, il est à peu près indépendant de l'épaisseur et semble dû surtout aux réflexions.

En appelant 100 l'intensité lumineuse qui émane de l'oxyde, il passera donc $100 \times 0,93 \times 0,93 = 87$.

L'absorption sera donc de

$$\frac{100 - 87}{87} \times 100 = 14,95 \text{ pour } 100.$$

C'est de cette quantité que j'ai majoré les résultats des expériences que je donne plus loin.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

I. — Rayonnement lumineux des corps noirs.

Four électrique.

Les deux dernières colonnes du Tableau précédent représentent précisément le rayonnement lumineux du

four, puisque je me suis servi de ce four pour étalonner la lampe en températures, en admettant que le charbon de cette lampe se conduit comme un corps noir parfait.

Je ferai remarquer que le four électrique pourrait constituer un étalon lumineux parfait, ainsi que l'a fait entrevoir M. E. Guillaume [1], les propriétés particulières de la matière dont il est fait n'intervenant pas sur la composition de la lumière qu'il fournit. Il suffirait d'indiquer exactement la température à laquelle il serait nécessaire d'opérer.

La définition de cette unité primaire pourrait être ainsi formulée :

1° L'unité de lumière blanche est représentée par la quantité de lumière versée normalement par 1^{cm^2} d'une enceinte fermée à la température de T degrés;

2° L'unité de chaque lumière simple est la quantité de lumière de même espèce émise en direction normale par 1^{cm^2} de cette même surface rayonnante à T degrés.

Ainsi définie, l'unité est tout à fait indépendante des propriétés du corps employé; son seul inconvénient réside dans la mesure de la température de l'enceinte, car une faible erreur commise sur ce facteur entraîne une erreur considérable sur le rayonnement lumineux.

Il n'en est plus de même si l'on détermine la température en évaluant le rayonnement calorifique versé par le four; quoique ce rayonnement total croisse moins rapidement que le rayonnement lumineux, les erreurs de température qui résulteront de sa mesure seront beaucoup moindres que la détermination directe de cette température. En choisissant l'éclat comme unité, on arriverait à la définition suivante :

L'unité d'éclat serait réalisée par une surface noire dis-

---

[1] *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences*. Congrès de Carthage, 1896. (*Étude critique des diverses méthodes optiques de Photométrie*.)

sipant N watts par centimètre carré dans une enceinte également noire et à 0° absolu.

La teinte de la lumière dépend évidemment de la valeur de N. On pourrait choisir N pour réaliser une teinte se rapprochant de la lumière riche en rayons bleus que fournissent les sources modernes, et qu'il est difficile de photométrer avec les anciens étalons à basse température dont la teinte est rougeâtre.

Ceci serait d'autant plus facile qu'on n'est plus limité pour la mesure de température du four, si on l'évalue par le rayonnement calorifique.

Corindon.

Voici le rayonnement lumineux propre de la matière du four, mise sous forme de perle tournant dans la flamme :

	Rayonnement (carcels par centimètre carré).	
Température.	Corindon.	Four électrique.
900°	0,0015	0,00000
1000	0,0045	0,00225
1100	0,0142	0,0075
1200	0,060	0,024
1300	0,225	0,072
1400	0,705	0,172

Il ne faut pas trop s'étonner de ces énormes différences entre la matière chauffée dans le four et celle chauffée par la flamme. J'ai déjà insisté sur la difficulté considérable de connaître la température de la surface d'un corps chauffé par une flamme. Une erreur relativement faible sur la température produit une déformation très grande de la courbe représentative du rayonnement lumineux.

J'ai cherché, ainsi que je l'ai fait pour le rayonnement

calorifique, à représenter le rayonnement lumineux par une droite, en fonction de la température absolue.

Pour cela, je me suis servi de la formule de Wien :

$$R = C\lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}},$$

qui est plus maniable que celle de Planck :

$$R = C \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1},$$

et n'en diffère d'ailleurs que pour de très grandes valeurs du produit λT, c'est-à-dire pour les grandes longueurs d'onde.

Pour une longueur d'onde déterminée, la formule de Wien peut s'écrire :

$$R = \frac{A}{e^{\frac{K}{T}}},$$

A et K étant des constantes, d'où

$$\frac{K}{T} = \text{const.} - \log R,$$

ce qui nous ramène à une droite, si l'on porte en abscisses es inverses de la température absolue et en ordonnées les logarithmes des rayonnements.

Dans le cas du four électrique, l'équation de cette droite est, en posant $y = \log 100 . R$ et $x = \frac{10000}{\text{T abs.}}$,

$$y = 8,94 - 0,965x.$$

Cette formule m'a permis de calculer les températures relatives aux rayonnements lumineux observés pour le corindon, et en supposant qu'il se comporte comme un corps noir.

Rayonnement lumineux.	Température observée.	Température calculée.	Erreur.	Erreur pour 100 sur la température absolue.
	°	°	°	
0,00225....	1000	1017	+17	+1,34
0,0075.....	1100	1105	+ 5	+0,36
0,024......	1200	1201	+ 1	+0,07
0,072......	1300	1287	—13	—0,83
0,172......	1400	1400	0	0
0,398......	1500	1503	+ 3	+0,17
0,885......	1600	1580	—12	—0,65
1,57.......	1700	1698	— 2	—0,10
2,85.......	1800	1797	— 3	—0,14
5,10.......	1900	1904	+ 4	+0,18

L'erreur pour 100 reste, on le voit (à part la mesure à 1000 où le rayonnement lumineux est faible et difficile à mesurer), très inférieure à 1 pour 100, ce qui justifie la loi.

Nous verrons, en discutant à la fin de ce Chapitre les résultats obtenus pour les autres corps, quels sont ceux pour lesquels la formule de Wien est applicable.

Oxyde de chrome.

Ce corps fournit les valeurs suivantes :

Température.	Rayonnement.
°	
900	0,00150
1000	0,00657
1100	0,0285
1200	0,120
1300	0,345
1400	0,81

Charbon de cornue.

Le charbon de cornue se rapproche beaucoup plus du four électrique, à cause de sa plus grande conducti-

bilité :

Température.	Rayonnement.
900°	0,0012
1000	0,0045
1100	0,0165
1200	0,0525
1300	0,135
1400	0,260

J'ai cherché, pour les trois corps noirs que j'ai étudiés, quelle était la température de la surface d'après leur rayonnement *calorifique* mesuré par la lunette, et en supposant qu'ils se comportaient comme des corps noirs parfaits. Il suffit pour cela de pointer, sur la courbe relative au four électrique, la température qui correspondrait au rayonnement calorifique observé.

Lorsque le couple indique 1300° dans ces trois matières, leurs températures respectives vraies à la surface seraient :

	θ d'après le rayonnement calorifique.	Rayonnement lumineux que devraient présenter ces corps à cette température.	Rayonnement observé.
Charbon	1350°	0,123	0,135
Oxyde de chrome.	1370	0,147	0,345
Corindon	1415	0,240	0,225

Je mets en regard, dans les deuxième et troisième colonnes, les rayonnements lumineux donnés par le four à ces températures, qui sont certainement plus près de la vérité que celles fournies par le couple, avec les rayonnements observés.

Le charbon et le corindon donnent des résultats assez concordants. Il n'en est pas de même pour l'oxyde de

chrome, qui pourrait bien rentrer, d'après ces résultats, dans la catégorie des corps *luminescents*. Ceci serait d'autant plus acceptable qu'il jouit de propriétés spéciales qui l'ont fait employer pour l'éclairage comme succédané du cérium qui présente, nous l'avons vu, une luminescence très nette.

Platine.

Température.	Rayonnement.
900°	0
1000	0,0018
1100	0,0060
1200	0,0225
1300	0,072
1400	0,185
1500	0,405
1600	0,740

II. — Rayonnement lumineux des oxydes blancs.

Les grandes différences signalées dans la mesure du rayonnement calorifique en flamme oxydante ou réductrice se retrouvent ici, mais ce ne sont pas toujours les oxydes qui présentent les plus grandes différences pour la chaleur qui m'ont donné les résultats les plus variables pour la lumière.

Le rayonnement calorifique, ainsi que je l'ai mesuré, embrasse, en effet, une région considérable du spectre; il n'en est plus de même du rayonnement lumineux qui se rapporte à une longueur d'onde bien déterminée.

Suivant que le maximum d'énergie sera placé dans la région chaude ou dans la région lumineuse du spectre, il résultera du déplacement de ce maximum des variations inégales en chaleur ou en lumière.

J'ai étudié, au point de vue lumineux, les mêmes corps que pour la chaleur; je me suis appliqué, de même que dans les séries précédentes, à les chauffer par le dard de la flamme, c'est-à-dire par les gaz chauds provenant de la

combustion complète et renfermant même encore un excès d'oxygène, ou par une flamme volumineuse très riche en gaz réducteurs.

Il ne m'a pas été possible dans ces conditions d'obtenir toujours la température maximum que peut donner le chalumeau, qui demande un réglage sans excès de l'un ou de l'autre des deux gaz. Il devient même difficile de savoir exactement quelle est la nature de la flamme quand on dépasse 1500°. Néanmoins, pour un certain nombre d'oxydes, les différences sont très nettes, et les séries présentent une grande régularité. Il n'en est plus de même si le chauffage est fait sans précautions, auquel cas on obtient des points très différents qui appartiennent à l'une ou à l'autre des séries, ou qui tombent entre les deux courbes représentant le phénomène pour chacune d'elles.

Chaux.

J'ai indiqué précédemment les différences considérables de rayonnement calorifique suivant la provenance de cet oxyde, et qui s'expliquent par son degré de pureté.

Bien que j'aie refait au point de vue lumineux des séries relatives à ces diverses variétés, je crois que la seule intéressante se rapporte à la chaux pure préparée au moyen du carbonate précipité.

	Rayonnement de la flamme	
Température.	oxydante.	réductrice.
900°	0	0
1000	0,0015	0
1100	0,0045	0,0015
1200	0,0075	0,0030
1300	0,0225	0,0067
1400	0,075	0,0195
1500	0,21	0,099
1600	0,48	0,150
1700	0,89	0,330

Ainsi le rayonnement lumineux est sensiblement trois

fois plus grand en flamme oxydante qu'en flamme réductrice. Ces énormes différences sont tout à fait hors de proportion avec les erreurs dues à l'évaluation de la température. L'expérience suivante ne laisse aucun doute à ce sujet : on prépare, en la comprimant dans un tube effilé, des petits filaments de la matière, ayant environ 1^{mm} de diamètre. Portés dans la flamme d'un bunsen, ils deviennent très lumineux, mais leur éclat *augmente* brusquement au moment où, en les retirant de la flamme, on les soumet à l'action oxydante de l'air.

Cette expérience réussit avec la plupart des oxydes, excepté pour l'oxyde de thorium qui prend, comme nous l'avons vu, une couleur plus sombre en flamme oxydante; d'un bleu vert dans la flamme, il devient brusquement rouge quand on le retire, et cela avant qu'il ait eu le temps de se refroidir. Les autres oxydes prennent en général une teinte bleuâtre quand on les retire de la flamme.

Magnésie.

Quoique présentant le phénomène dont je viens de parler, la magnésie ne m'a pas donné des différences assez nettes pour qu'il soit possible de les mettre en évidence par la méthode photométrique que j'ai employée.

Voici les résultats obtenus :

Température.	Rayonnement.
900°	0
1000	0,001
1100	0,003
1200	0,010
1300	0,040
1400	0,125
1500	0,30
1600	0,60
1700	1,10

Oxyde de zirconium.

Mêmes remarques pour la zircone, qui m'a fourni les chiffres suivants :

Température.	Rayonnement.
900°	0,0015
1000	0,0045
1100	0,0165
1200	0,069
1300	0,285
1400	0,86
1500	1,85
1600	4,00

Oxyde de lanthane.

Par contre, l'oxyde de lanthane donne des résultats assez nets pour qu'il soit possible de les mesurer :

	Rayonnement de la flamme	
Température.	oxydante.	réductrice.
800°	0,0010	0
900	0,0015	0,0015
1000	0,0135	0,004
1100	0,049	0,014
1200	0,153	0,054
1300	0,405	
1400	0,90	
1500	1,60	
1600	2,85	

Cette perle, ainsi que plusieurs autres (oxydes de zirconium, de calcium, etc.) se sont délitées entre les deux séries d'expériences relatives à la chaleur et à la lumière. J'ai déterminé à nouveau pour ces corps le rayonnement calorifique; les résultats obtenus sont complètement d'accord avec les anciennes séries.

Oxyde de thorium.

Température.	Flamme oxydante.	Flamme réductrice.
900°	0,001	
1000	0,003	0,0015
1100	0,009	0,0052
1200	0,036	0,0165
1300	0,120	0,069
1400	0,315	0,225
1500	0,675	
1600	1,18	
1700	1,93	

Ces résultats ne sont pas en contradiction avec l'expérience des filaments chauffés dans le bec Bunsen.

Une mesure spectrophotométrique directe montre en effet que la quantité de lumière verte émise par l'oxyde de thorium est plus grande en flamme oxydante qu'en flamme réductrice, mais le phénomène est encore bien plus marqué pour les radiations rouges, de sorte que l'œil, qui ne perçoit que la lumière totale, voit virer la teinte du blanc verdâtre au rouge quand le bâtonnet est retiré de la flamme.

Oxyde de cérium.

Température.	Flamme oxydante.	Flamme réductrice.
900°	0,0015	0,0012
1000	0,0105	0,0030
1100	0,033	
1200	0,085	
1300	0,225	
1400	0,705	

Mélange Auer.

Température.	Rayonnement de la flamme oxydante.	réductrice.
°		
900	0,0015	0,0022
1000	0,0060	0,0090
1100	0,023	0,036
1200	0,096	0,130
1300	0,315	0,405
1400	0,90	
1500	2,00	
1600	4,00	

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS.

En appliquant la loi de Wien au charbon de cornue et à l'oxyde de chrome, on n'obtient pas plus d'écarts entre les valeurs observées et les valeurs calculées que pour le four électrique.

Le coefficient angulaire de la droite qui représente les logarithmes du rayonnement en fonction de l'inverse de la température absolue étant 0,965 pour le four, j'ai trouvé pour le charbon 0,98 et 1,14 pour l'oxyde de chrome, dont le rayonnement, on l'a remarqué, augmente beaucoup plus vite avec la température que pour les deux autres corps.

Mais la loi ne s'applique plus au corindon, qui fournit deux droites dont le point de raccordement est à 1080°. Le coefficient angulaire de la première est 0,71; celui de la seconde 1,21.

Pour le platine, la droite représentative a pour équation :

$$y = 8,68 - 1,08\,\frac{10000}{T}$$

peu différente de celle qui représente le charbon. Extra-

polée jusqu'à 1785, cette droite indique 2,69 carcels comme rayonnement au lieu de 2,03 carcels, valeur de l'étalon Violle. Cet écart est imputable sans doute à une erreur sur la mesure de la température. Cette différence de rayonnement serait expliquée par une erreur de 4,9 pour 100 sur la température absolue du platine à ce moment.

Le platine rayonne sensiblement comme les corps noirs au point de vue lumineux; nous avons vu que son rayonnement calorifique est environ cinq fois plus faible que celui du four et du charbon, ceci explique le bon rendement de ce corps employé comme radiateur dans les premières lampes à incandescence.

La plupart des autres oxydes blancs peuvent, en employant le même mode de représentation, fournir sensiblement des droites, mais il y a plusieurs exceptions :

La chaux, surtout en flamme réductrice, présente un point d'inflexion très net vers 1400°, *la dérivée de cette courbe* passant en ce point par un *maximum*.

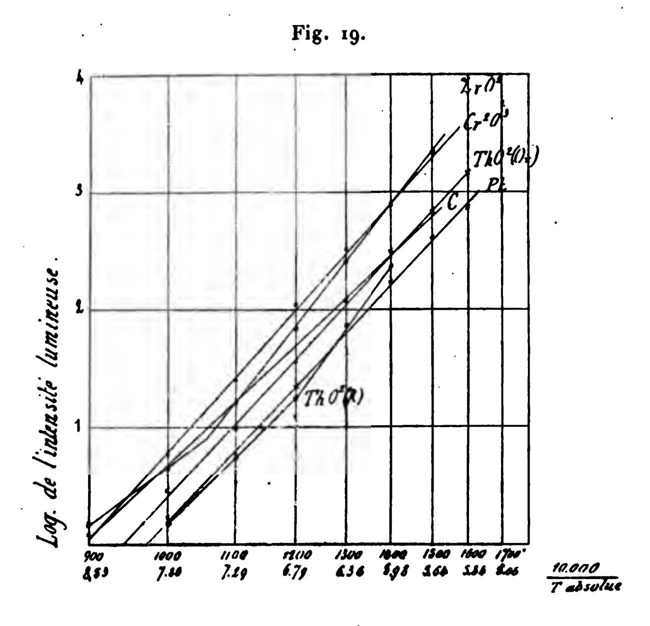
Le cérium oxydé fournit des résultats du même ordre, mais le point d'inflexion se trouve vers 1150° et correspond à un *minimum* de la courbe dérivée.

Pour la zircone, le logarithme du rayonnement croît d'abord plus vite que l'inverse de la température absolue; ce n'est qu'entre 1100° et 1500° que la courbe est assimilable à une droite. La figure 19 représente ces résultats pour quelques-uns des corps étudiés qui donnent des droites.

La conclusion de ces remarques est que, pour les corps noirs, les formules en $e^{-\frac{K}{T}}$ représentent bien le phénomène; le four, le charbon et l'oxyde de chrome sont dans ce cas; il en est de même du platine et d'un certain nombre d'oxydes blancs : magnésie, mélange Auer (flamme oxydante et réductrice), lanthane (flamme oxydante) et thorium (flamme oxydante).

Pour d'autres, au contraire, on peut obtenir, par le mode de représentation adopté, des courbes quelconques au lieu

Fig. 19.



de droites, et qui montrent que la formule de Wien est impuissante à représenter le phénomène.

Ceci fait prévoir des anomalies dans les courbes représentatives du rendement optique de ces corps et dont nous allons maintenant parler.

CHAPITRE III.

Rendement lumineux des corps étudiés en fonction de la température.

Quoique le rendement lumineux n'ait pas une signification physique aussi précise que celle que l'on donne généralement à cette expression, il est néanmoins utile à considérer.

La quantité d'énergie rayonnée par un foyer lumineux W se décompose en deux : l'une W_0 représente celle des rayons obscurs, et l'autre W_l celle des rayons lumineux, de telle sorte que l'on peut écrire

$$W = W_0 + W_l.$$

Le rendement lumineux d'un foyer quelconque est le rapport $\frac{W_l}{W}$ de l'énergie transmise sous forme de lumière à l'énergie totale des radiations émises par le foyer. Ce rendement n'a pour les solides une valeur appréciable qu'au-dessus de 500° et il augmente très rapidement avec la température.

On sait que le rendement lumineux a été déterminé le plus souvent en mesurant l'énergie des rayons lumineux, les rayons obscurs étant arrêtés par une cuve d'eau. Dans certains cas où il est possible d'immerger le foyer dans un calorimètre on mesure, par différence des calories dégagées, l'énergie du rayonnement lumineux en employant successivement un calorimètre opaque puis transparent.

Toutes ces mesures ne sont que très approximatives; on admet, en effet, implicitement : 1° que l'eau ne laisse passer aucune radiation obscure; 2° qu'elle n'a pas d'absorption pour les radiations lumineuses.

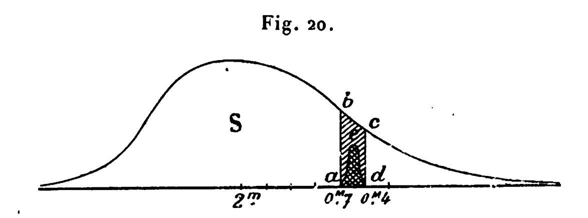
Le seul moyen correct à employer serait évidemment de tracer la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre normal de la substance émissive; il faudrait ensuite multiplier chacune des ordonnées correspondant au spectre lumineux (très étroit, comme on sait, par rapport au spectre total) par un coefficient relatif à la sensibilité de la rétine, pour chaque radiation.

Ces coefficients seraient, par exemple, déduits de la courbe tracée par Frauenhofer pour représenter la répartition de la lumière dans le spectre solaire. Enfin, on prendrait, comme rendement, le rapport de la courbe des

lumières *aed* (*fig.* 20) à la surface totale S de la courbe représentant l'énergie calorifique totale.

Dans l'industrie on exprime couramment le rendement

Fig. 20.



des lampes électriques par le nombre de watts consommés par bougie. Il serait plus voisin de la définition théorique de donner le nombre de bougies par watt.

C'est cette définition que j'ai employée pour calculer le rendement des diverses matières que j'ai étudiées : le rendement sera mesuré par le nombre de carcels que fournit par watt le centimètre carré de la substance à la température considérée; ces carcels étant mesurés en lumière monochromatique verte, qui *est sensiblement* proportionnelle, d'après M. Crova, à l'intensité *lumineuse totale* ([1]).

On remarquera que le rendement que je trouve pour le charbon est trois fois plus élevé environ que celui admis dans la pratique.

Il est courant d'admettre qu'une lampe à incandescence, dans le voisinage de son régime normal, prend 3 watts par bougie, ce qui correspondrait, pour la définition adoptée, à 0,033 carcel par watt.

Ceci s'explique si l'on réfléchit que les watts nécessaires pour actionner la lampe sont dissipés par toute la surface du filament et que la projection seule de ce filament sur un plan parallèle à son axe sert à éclairer le photomètre.

Les watts dissipés dans la direction du photomètre sont

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. VI, p. 528.

donc représentés par les watts totaux divisés par π. Le rendement exact serait donc de 1 watt par bougie, si l'on pouvait réaliser une surface plane ne rayonnant que d'un seul côté, soit 0,01 carcel par watt.

Les mesures effectuées sur la lampe à incandescence dont la température a été extrapolée jusqu'à 1900 fournissent 0,011 carcel.

Le Tableau suivant résume le résultat de mes expériences à ce sujet. Il montre les différences bien nettes que présentent les corps au point de vue du rendement lumineux et justifie le choix qui a été fait de certains oxydes ou mélanges qui, employés comme radiateurs, ont fourni les excellents résultats que l'on sait.

Résultats numériques : Rendement optique en fonction de la température.

		900°.	1000°.	1100°.	1200°.	1300°.	1400°.	1500°.	1600°.	1700°.
Four électrique		0,0000	0,00014	0,00037	0,00090	0,00214	0,0041	0,0073	0,01355	0,0189
Corindon		0,00012	0,00026	0,00041	0,0018	0,0051	0,0127			
Charbon		0,00009	0,00025	0,00071	0,00176	0,0035	0,0054			
Oxyde de chrome		0,00012	0,00037	0,00121	0,00385	0,0085	0,0155			
Platine		0,0000	0,00064	0,00161	0,00447	0,0107	0,0207	0,0352	0,0521	
Magnésie		0,0000	0,00025	0,00062	0,00165	0,00516	0,0127	0,0229	0,0346	0,0447
Zircone		0,00024	0,00055	0,00158	0,00510	0,0162	0,0362	0,056	0,0895	
Chaux	oxyd.	0,0000	0,00093	0,00233	0,00310	0,00655	0,0149	0,0262	0,0384	0,0440
	réd.	0,0000	0,00000	0,00081	0,00129	0,00225	0,00498	0,0197	0,0227	0,0393
Lanthane	oxyd.	0,00049	0,00304	0,0925	0,02160	0,0435	0,0709	0,0955	0,124	
	réd.	0,00049	0,00097	0,00264	0,00762					
Cérite	oxyd.	0,00028	0,00112	0,00206	0,00355					
	réd.	0,00008	0,00016							
Thorine	oxyd.	0,00038	0,00081	0,00172	0,00495	0,0119	0,0238	0,0392	0,0556	
	réd.	0,00000	0,00067	0,00186	0,00466	0,0148	0,0350			
Mélange Auer	oxyd.	0,00032	0,00085	0,00213	0,00618	0,0140	0,0273	0,0438		
	réd.	0,00070	0,0021	0,0055	0,0129	0,0289				

Quoique ce Tableau ne puisse représenter d'une façon absolue le rendement à une température déterminée, il est néanmoins comparatif et l'on se rapprochera beaucoup de la vérité en majorant de 50° les températures indiquées. Ainsi, par exemple, le rendement indiqué comme étant mesuré à 1400° se rapporte vraisemblablement à une température de 1450° environ.

Tous les corps ont pu être mesurés jusque-là; nous trouvons que les corps noirs : le charbon et le four électrique, ont un très mauvais rendement lumineux; ils ne donnent que 0,005 carcel par watt; l'oxyde de chrome fournit une lumière triple, sans doute à cause d'un phénomène de luminescence.

Le platine serait beaucoup plus avantageux, mais on sait qu'il a dû être abandonné pour la fabrication des lampes comme trop fusible; il ne prendrait, dans une lampe industrielle, que 1 watt par bougie, tandis que le charbon exige 3 watts.

L'osmium, proposé récemment par Auer, doit sans doute son bon rendement aux mêmes causes que le platine, c'est-à-dire à son grand pouvoir réfléchissant qui diminue son pouvoir émissif dans la région chaude du spectre d'émission. Malheureusement, ce métal est si rare qu'on ne pourrait en trouver assez pour répondre aux besoins de la fabrication.

Parmi les oxydes blancs, c'est l'oxyde de lanthane qui fournit les meilleurs résultats, mais cette matière se délite rapidement à l'air, comme la chaux, et ne pourrait servir à la construction des manchons incandescents.

D'ailleurs, d'après l'allure de la courbe en flamme réductrice, son rendement serait moins bon dans ces conditions, qui sont celles qu'il est possible d'obtenir dans les brûleurs Bunsen employés pour chauffer les corps radiants.

Le mélange Auer fournit déjà plus de lumière en flamme

oxydante que la thorine en flamme réductrice. Il est regrettable que je n'aie pu déterminer le rendement du mélange Auer en flamme réductrice à cette température; c'est évidemment la substance qui donne le meilleur résultat, tout en présentant les qualités de résistance mécanique et d'inaltérabilité réclamées par la pratique.

Pour les corps qui suivent à la fois une loi de la forme $R_C = aT^x$ pour le rayonnement calorifique, et $R_L = Ae^{-\frac{K}{T}}$ pour le rayonnement lumineux, la formule qui donnerait le rendement optique à une température T serait

$$\text{Rendement} = \frac{A}{aT^x e^{\frac{K}{T}}}.$$

Cette formule montre que le rendement pourrait passer par un maximum à une certaine température, ce qui, d'ailleurs, est une conséquence de la loi du déplacement.

Mais nous sommes très loin de cette température, qui est extrêmement élevée. Pour le Soleil, on sait, d'après les expériences de Langley, que le maximum de l'énergie est dans la partie lumineuse du spectre.

Cette coïncidence apparente provient sans doute de l'accommodation séculaire de la rétine pour la longueur d'onde qui représente le maximum de l'énergie de la radiation solaire.

CHAPITRE IV.

Essais sur des oxydes mis sous forme de manchons. — Essai de théorie du bec Auer.

L'industrie livre maintenant des manchons non imprégnés à bas prix. Ces manchons, en tissu de coton préalablement dégraissé et traité à l'acide chlorhydrique, pour le débarrasser de la chaux qu'il peut renfermer, sont prêts

pour l'emploi. Les solutions qui m'ont servi sont à 30 pour 100 de nitrate pur.

J'ai préparé avec ces solutions trois manchons [1] en oxydes de cérium, de thorium et au moyen d'un mélange de nitrates de thorium et de cérium (liqueur éclairante); ce dernier mélange laisse un résidu solide renfermant 1,2 pour 100 de cérium.

C'est en faisant ces manchons qu'on se rend bien compte des propriétés remarquables du mélange employé couramment : tandis que les manchons de thorine et de cérite restent très fragiles et se travaillent mal, le manchon Auer possède, en dehors de ses propriétés éclairantes si remarquables, une résistance à la rupture qui a dû contribuer pour une certaine part à son succès [2].

Les phénomènes de changement de teinte avec la nature de la flamme, sur lesquels j'ai déjà attiré l'attention, se retrouvent très nettement ici lorsqu'on fait varier légèrement les entrées d'air des brûleurs Denayrouze qui m'ont servi à faire ces essais; on sait que ces brûleurs fonctionnent sans verre et sont munis d'une virole de réglage pour l'arrivée de l'air. Les variations de teinte de la thorine sont particulièrement curieuses : avec un excès de gaz, la teinte du manchon est rosée; elle devient d'un blanc vert dès qu'on rend l'arrivée de l'air.

L'intensité lumineuse des manchons de thorine et de cérite est très faible; on indique généralement les valeurs suivantes pour les trois manchons placés sur le même bec brûlant 100^{l} à l'heure :

Manchon de thorine..........	1 bougie
Manchon de cérite...........	7 bougies
Manchon Auer..............	70 bougies

(1) On trouvera tous les détails sur la préparation des manchons incandescents dans l'Ouvrage : *L'éclairage à incandescence*, par P. Truchot (G. Naud, éditeur).

(2) Cette résistance pourrait bien provenir d'une combinaison de l'oxyde de thorium à tendances acides avec l'oxyde de cérium basique, comme le Dr Westphal l'a avancé.

Quoiqu'il soit très difficile de comparer à un étalon l'intensité de lumières de teintes aussi différentes, j'ai trouvé que les chiffres donnés par les deux premiers manchons, surtout celui de cérium, sont encore trop forts par rapport au bec Auer pris comme terme de comparaison.

Lorsqu'on projette latéralement, sur un manchon, la flamme d'un bunsen, on observe les teintes caractéristiques suivant la nature de la zone correspondante.

Le cérium m'a fourni un résultat assez curieux sur lequel je veux appeler l'attention :

L'intérieur du cône bleu central de la flamme du bec Bunsen est à peu près froid; aussi donne-t-il sur le tissu une tache noire, quels que soient d'ailleurs les oxydes employés.

Quand on fait l'expérience avec le cérium on aperçoit, au bord de cette tache noire, une zone plus brillante; de temps à autre, quelques mailles plus fines semblent s'y allumer et l'incandescence gagne le centre de la zone en produisant un crépitement rappelant celui du nitrate de potassium projeté sur des charbons enflammés.

Cette simple expérience met bien en évidence, à mon avis, les propriétés condensantes de ce dernier oxyde. Ces propriétés catalytiques ont été tour à tour invoquées puis rejetées dans la théorie des manchons incandescents; je crois, pour ma part, que cette action doit être prise en considération. Les oxydes, nous l'avons déjà vu, sont extrêmement perméables pour les gaz; quoi d'étonnant à ce que ces gaz occlus puissent se combiner dès que la température devient suffisante?

M. Bunte a en effet démontré que le mélange d'oxygène et d'hydrogène, qui explose vers 650° en présence de la silice ou d'oxydes inactifs, se combine à 350° en présence de l'oxyde de cérium. C'est là, je crois, l'explication du phénomène d'incandescence intermittent de la cérite dans la zone froide centrale du bunsen.

Mais on pourrait en tirer aussi l'explication de la luminescence que j'ai constatée si nettement pour l'oxyde de cérium. En tournant dans la flamme, cet oxyde doit absorber en certains points des gaz qui brûlent un instant après dans un région légèrement plus chaude. Or, étant donné la loi extrêmement rapide d'accroissement du rayonnement calorifique avec la température, il est facile de comprendre que la moyenne du rayonnement mesuré par rapport à la moyenne des températures, ce que l'on fait dans notre expérience, soit plus grande que le rayonnement que fournirait le corps si sa température était uniforme et égale à la température moyenne indiquée par le couple.

La même explication pourra être invoquée *a fortiori* pour le rayonnement lumineux qui croît encore d'une façon plus rapide [1]; l'oxyde de chrome et la plupart des oxydes rayonnent, en effet, plus de lumière qu'un corps noir porté à la même température.

On voit donc que ces phénomènes de luminescence, dans le cas qui nous occupe, ne sont pas en contradiction avec la loi de Kirchhoff.

TRANSPARENCE DE LA THORINE A CHAUD.

On a avancé que la magnésie était transparente pour les radiations de grande longueur d'onde. Or un manchon confectionné avec de la magnésie a l'apparence caractéristique du manchon de thorine, sa lumière est d'un blanc bleuâtre excessivement faible sous cette petite épaisseur.

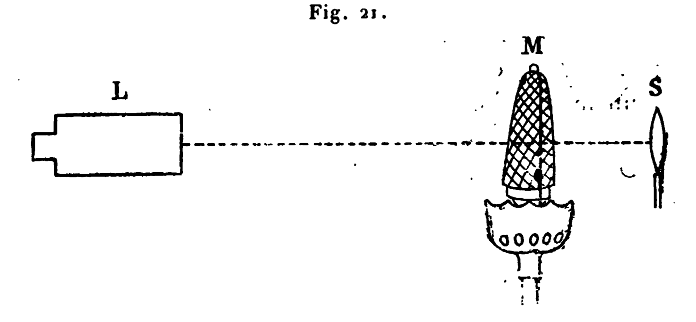
Je me suis proposé de faire quelques expériences, sur ce manchon et sur celui de thorine, dans le but de vérifier si l'on peut mettre en évidence la transparence de ces deux matières à température élevée. Le principe de la méthode est le suivant :

---

(1) Au voisinage immédiat de 1500° l'éclat augmente sensiblement comme la quinzième puissance de la température absolue.

1° On vise avec la lunette pyrométrique L, au travers du manchon M, une source de chaleur S qui a été successivement un bec Bengel, un bec Auer et une flamme

Fig. 21.



étroite d'acétylène brûlant à l'extrémité d'un tube capillaire (*fig.* 21), le manchon M étant d'abord éteint;

2° On allume le manchon M;

3° On éteint S;

4° On mesure S seul.

Des quantités de chaleur mesurées par les expériences 1° et 4° on tire d'abord le rapport des pleins aux vides du manchon.

Ce rapport est variable avec la grandeur de la source S, le rapport des pleins aux vides étant d'autant plus grand qu'on se rapproche plus du bord, où les mailles sont vues plus obliquement.

J'ai ainsi trouvé :

	Rapport des pleins aux vides.
Bec Bengel ou bec Auer (surface moyenne du manchon).....	4,7
Flamme étroite d'acétylène (manchon au centre)...	2,7

Ainsi, le rapport des pleins aux vides pour la surface moyenne est de 4,7; il est égal à l'infini tout au bord du manchon, les mailles étant vues très obliquement.

Les expériences 1°, 2° et 3° permettent de mesurer la

transparence. En effet, si la matière est complètement opaque, on doit avoir :

$$\text{déviation } 1^\circ + \text{déviation } 3^\circ = \text{déviation } 2^\circ.$$

Si la matière présente une transparence quelconque, la déviation mesurée dans l'expérience 2° doit être plus grande que la somme des déviations 1° et 3°.

J'ai toujours trouvé que le rayonnement calorifique total, expérience 2°, est égal à la somme du rayonnement du manchon seul augmenté du rayonnement de la source S vue à travers les mailles.

Ces expériences ont été répétées en remplaçant la lunette pyrométrique par un photomètre; les résultats sont également négatifs.

Faut-il conclure de ces essais que la thorine est opaque aussi bien pour la chaleur que pour la lumière? Je ne le crois pas, l'état sous lequel la matière se trouve suffirait pour expliquer cette opacité apparente.

L'alumine pure est transparente et cependant des manchons en alumine donnent des résultats identiques à ceux de la magnésie et de la thorine. Cela tient à l'état boursouflé de la matière, dans laquelle il se produit une foule de réflexions totales. De même une bulle d'air au milieu d'une masse de verre paraît opaque, de même aussi la neige, bien qu'étant constituée par des cristaux transparents de glace, intercepte fortement la lumière.

Je dirai, en passant, que les manchons de magnésie seule se trouent rapidement, la magnésie se volatilise avant de fondre, et les fils s'amincissent aux points qui correspondent au maximum de vitesse du jet gazeux.

On se rend bien compte, par les explications qui précèdent, des raisons de l'insuccès de ces mesures. Il me paraît bien difficile de mettre en évidence la transparence de ces oxydes; peut-être y parviendrait-on en les immergeant dans un liquide ayant le même indice et dans lequel

ils devraient disparaître, de même que le verre dépoli perd son opacité lorsqu'on le mouille avec un liquide d'indice convenable.

En tous cas, la blancheur de ces corps est déjà une présomption à cet égard : la poudre de verre réalise le corps blanc le plus parfait comme réfléchissant également toutes les radiations lumineuses qui le frappent.

PHOTOGRAPHIE DES TROIS MANCHONS.

Voulant savoir si, grâce à son faible pouvoir émissif dans l'infra-rouge, la thorine n'était pas portée à une température beaucoup plus élevée que le bec Auer, j'ai fait la photographie simultanée des trois manchons. Si la température du manchon de thorine est très élevée, son spectre sera relativement riche en rayons ultra-violets qui agiront avec une grande intensité sur la plaque photographique. La photographie montre, en effet, que les rayons émis par ce corps sont assez actifs sur la plaque, tout en agissant moins que le bec Auer lui-même. Le rapport entre les intensités chimiques de la lumière de ces deux sources est certainement bien plus près de l'unité que le rapport de leurs intensités lumineuses.

Pour m'assurer que l'objectif photographique n'exerçait pas une action absorbante trop grande sur les rayons ultra-violets, ce qui aurait masqué le phénomène que je voulais mettre en évidence, j'ai fait, au moyen d'un petit trou percé dans une lame mince de laiton, une nouvelle photographie. Le diamètre de ce trou doit être calculé d'après le tirage de la chambre noire pour donner, on le sait, les meilleurs résultats. La petite ouverture que j'ai employée avait $0^{mm},4$ pour une distance focale de 300^{mm} ; il semble bien, sur cette épreuve, que les différences entre les deux manchons extrêmes sont plus faibles, mais ce n'est pas très net, ce qui indique que le spectre de l'oxyde de thorium seul ne renferme pas beaucoup plus de rayons actiniques absorbables par le verre de l'objectif que le mélange Auer.

COULEUR DE L'OXYDE DE CÉRIUM A HAUTE TEMPÉRATURE.

Sur les deux photographies précédentes, le cérium

Fig. 22.



Thorium. Cérium. Mélange.

Fig. 23.



Thorium. Cérium. Mélange.

semble presque noir; en fait, la lumière donnée par le manchon est rougeâtre et rappelle celle que fournissent les corps noirs chauffés à basse température. A froid, ce manchon a une couleur ocreuse particulière. Je me suis demandé s'il ne devenait pas noir à chaud.

Pour le vérifier, j'ai photographié avec le même temps de pose les trois manchons éteints et allumés *en projetant sur leur surface l'image d'un arc électrique.*

On peut remarquer que l'image de l'arc, assez visible sur le cérium à froid (*fig.* 22), est beaucoup moins nette à chaud (*fig.* 23); la couleur propre de ce manchon se rapproche donc du noir quand la température augmente, et son pouvoir émissif doit se rapprocher de celui des corps noirs, ainsi que l'expérience directe sur les perles l'a d'ailleurs montré. Il semble qu'il en est un peu de même pour le thorium, quoique ce fait y soit beaucoup moins accusé.

Quant au bec Auer, la quantité énorme de lumière qu'il fournit noie complètement la lumière apportée par l'arc.

ESSAI DE THÉORIE DU BEC AUER.

Ces dernières expériences permettent de donner une théorie assez plausible du fonctionnement du bec Auer.

Le manchon d'oxyde de cérium seul n'éclaire pas, parce que le pouvoir émissif considérable de cette matière l'empêche d'atteindre une température suffisante. Nous avons vu que la soudure d'un couple recouvert de cérite, plongée dans une flamme, indique une température plus basse de plus de 200° que lorsqu'elle est nue; or, on sait combien est rapide l'apparition de la lumière avec la température. L'afflux de la chaleur est, en effet, limité dans les flammes et la température à laquelle est porté le manchon ne dépend que de la *vitesse du courant* gazeux, de sa *température* et enfin du *pouvoir émissif* de la substance qui le constitue.

Or, nous ne disposons que de la vitesse, car la tempéra-

ture de la flamme est limitée par les phénomènes de dissociation et le pouvoir émissif est une quantité physique que nous ne pouvons changer. Il en résulte que, si nous étions astreints à préparer des manchons en cérite, nous serions obligés de donner aux fils qui les constitueraient des dimensions voisines du centième de millimètre pour obtenir de bons résultats.

On sait, en effet, que la température que prend un fil, même dans une flamme très volumineuse, dépend énormément du diamètre de ce fil.

Ce fait est généralement attribué à la conductibilité du fil (¹), mais ce n'est pas la seule raison.

En effet, en supportant une petite perle de platine de 1^{mm} de diamètre par un fil de platine de $0^{mm},02$, on voit le fil fondre, tandis que la perle reste bien au-dessous de son point de fusion.

J'attribue ce résultat à la viscosité des gaz chauds qui se renouvellent beaucoup moins facilement autour de la perle qu'autour du fil; la quantité de chaleur amenée dépendant évidemment de la vitesse du courant gazeux, l'apport sera plus grand pour le fil par unité de surface.

J'explique également par la convection le résultat curieux signalé page 36, où un fil d'argent, de $0^{mm},02$ de diamètre, ne fond que sous un courant de 2 ampères, soit une densité de courant de 5000 ampères par millimètre carré. On ne peut invoquer dans cette expérience les pertes de chaleur par conductibilité des attaches, le fil ayant environ 1^{m} de long. La suspension par des fils fins d'argent, par lesquels on peut faire passer une densité de courant considérable, dans la balance électrodynamique de lord Kelvin, repose sur ce principe.

Or, c'est précisément ce que permet l'oxyde de thorium, et l'on s'explique pourquoi il est si nécessaire d'obtenir un

(¹) WAGGENER, *Verhandlungen der Berliner phys. Ges.*, t. XIV, 1895, p. 78.

mélange intime, ainsi que le font remarquer MM. Le Chatelier et O. Boudouard ([1]), pour obtenir de bons radiateurs; jamais un mélange mécanique ne pourra donner une division aussi complète de l'oxyde radiant de cérium au milieu de son support de thorine que le mélange des nitrates avant calcination.

C'est, en effet, le seul rôle que remplit ce dernier oxyde; par sa porosité il permet au mélange gazeux de venir brûler au contact même du cérium, grâce aux phénomènes catalytiques; grâce à sa transparence, il permet aux rayons de passer; grâce enfin à sa grande solidité, il maintient rigidement la sorte d'éponge de cérite dont il est imprégné.

Mais ce qu'il faut surtout invoquer, c'est la faiblesse du rayonnement calorifique de la thorine.

Un pouvoir émissif, aussi faible que possible pour la chaleur, est, en effet, une condition tout à fait essentielle pour l'oxyde servant de support à la matière radiante, sous peine de voir s'abaisser considérablement la température du manchon, et par conséquent le rendement.

Or, à part la chaux pure, nous voyons que, de tous les oxydes étudiés, c'est la thorine qui présente en flamme réductrice (condition réalisée dans les brûleurs) le pouvoir émissif le plus faible, tandis que la cérite fournit le plus élevé.

A 1200°, on trouve :

Oxyde de thorium (flamme réductrice)..	38
Oxyde de cérium (»)..	404

soit un rapport supérieur à 10. Il est à présumer que ce rapport est encore plus grand à la température élevée que le manchon atteint pendant son fonctionnement normal.

([1]) *Sur la radiation des manchons à incandescence* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, 1898, p. 1861).

Mes expériences montrent, en effet, que le rapport des pouvoirs émissifs de ces deux corps augmente assez vite avec la température.

Ces considérations expliquent aussi le pourcentage exact de cérite qu'il faut employer. En agissant sur ce facteur on déplace le maximum de l'énergie du spectre d'émission du cérium et à la fois son intensité par la surface d'émission de ce corps.

Beaucoup de cérium fournit un rayonnement total intense, mais une lumière rougeâtre; trop peu donne une lumière plus bleue, mais moins intense, peut-être à cause de la loi de déplacement du maximum de l'énergie avec la température, mais surtout par suite de la diminution considérable de la surface d'émission.

Ces proportions devront donc être changées si l'on désire produire en plus ou moins grande abondance telle ou telle radiation; les becs devant servir aux usages photographiques devront être plus pauvres en cérium que ceux destinés à l'éclairage courant.

Il est très probable également que, si nous disposions de flammes plus chaudes que celles des brûleurs actuels, il faudrait augmenter les proportions de cérium dans le mélange.

Ces considérations semblent d'autant plus exactes qu'on retrouve, dans tous les mélanges devenus courants, les deux corps : corps radiant et support, dont nous venons de décrire le rôle dans le bec Auer.

Dans le bec Sunlight, très employé en Angleterre, le radiateur est de l'oxyde de chrome noyé dans une masse d'alumine. La proportion est de 2 pour 100 d'oxyde de chrome; ce corps se volatilise à la longue, et le rendement diminue, mais on peut régénérer le manchon en pulvérisant à sa surface une solution étendue d'un sel de chrome.

C'est, sans doute, à la même cause d'appauvrissement

en oxyde de cérium qu'est dû le changement de teinte qui se produit avec le temps dans les manchons Auer. La lumière, riche au début en radiations jaunes et orangées, passe peu à peu au vert bleuâtre, fait qui n'a pas été expliqué jusqu'ici.

Il faut même que l'oxyde de cérium soit remarquablement peu volatil aux hautes températures pour que la faible quantité qu'en renferme un manchon ($0^g,005$) ne disparaisse pas plus rapidement, d'autant plus que la division de cet oxyde est énorme. Si l'on admet, ce qui n'est même pas, que tout le cérium est à la surface des filaments, chaque millimètre carré de surface émissive ne renfermerait que $0^g,000000 5$ d'oxyde radiant.

CHAPITRE V.

Conclusions.

Il résulte de ce travail un certain nombre de conclusions bien nettes que je vais maintenant résumer.

Le but de ces recherches était, comme je l'ai indiqué dans l'Introduction, de déterminer les lois du rayonnement calorifique et lumineux de quelques oxydes. J'espérais ainsi faire, au cours de ce travail, des remarques me permettant de donner, du fonctionnement des radiateurs à oxydes, une théorie plus satisfaisante que celles qui ont été proposées jusqu'ici.

Ce qui se dégage d'abord bien nettement, c'est la difficulté de porter à une température uniforme et élevée une masse même très petite d'un corps quelconque et d'évaluer cette température.

J'ai pu, par divers moyens de contrôle, me faire une idée de l'erreur commise systématiquement, même lorsqu'on prend la précaution de faire tourner dans la flamme le corps à échauffer. Cette précaution me semble de la

plus haute importance, si l'on veut que les résultats obtenus aient une signification quelconque.

Cependant, malgré ce dispositif, les différences de température entre le centre et la surface du corps peuvent encore s'élever à 5 ou 6 pour 100 lorsque la matière atteint 1500°.

A la suite des recherches entreprises dans le but de trouver la meilleure combinaison thermo-électrique à employer et la forme la plus avantageuse à lui donner, j'ai été amené à choisir, pour l'appareil destiné à mesurer le rayonnement calorifique des corps en étude, la forme d'une lunette à objectif en fluorine, et dont le réticule est constitué par deux fils métalliques extrêmement fins dont le point de croisement constitue la soudure du couple.

Cette forme d'appareil complètement clos, et où l'une des soudures constitue, pour ainsi dire, le corps même de la lunette, offre cet avantage considérable qu'un rayonnement parasite venant frapper latéralement l'instrument ne fait naître aucune force thermo-électrique perturbatrice.

Devenant ainsi susceptible d'être pointé, cet instrument permet de mesurer l'éclat calorifique d'un corps, que j'ai exprimé en watts par centimètre carré, en multipliant par un facteur convenable la déviation que la lunette imprime à un galvanomètre.

J'ai justifié dans cette lunette, au moyen d'un microradiomètre, l'emploi de la fluorine dont l'absorption est proportionnelle au rayonnement à mesurer entre 900° et 1500°.

Pour évaluer avec précision les plus faibles courants thermo-électriques qui prennent naissance dans le circuit de la lunette, j'ai dû étudier une forme spéciale de galvanomètre à cadre mobile dont la résistance des diverses parties et les dimensions de la bobine sont calculées de manière à produire l'effet maximum avec le minimum de moment d'inertie.

L'ensemble de la lunette et de son galvanomètre présente un certain intérêt au point de vue de la mesure des hautes températures pour laquelle les procédés directs de pyrométrie sont impuissants.

J'ai pu rendre mon appareil assez robuste pour pouvoir l'appliquer aux usages industriels, comme je l'indiquerai plus loin.

Au cours de cette étude, j'ai eu souvent l'occasion d'étudier la loi du rayonnement d'un corps noir en fonction de la température. La loi si simple proposée par Stéfan,

$$R = a(T^4 - t^4),$$

m'a toujours donné un accord très satisfaisant avec l'expérience. Je suis convaincu que l'usage de cette loi deviendra bientôt général pour mesurer les températures élevées, une erreur sur le rayonnement n'entraînant que des erreurs très faibles de la quantité à déterminer.

D'ailleurs, nous ne nous faisons actuellement une idée de la température que par les *effets* qu'elle produit sur différents corps *convenablement choisis* (dilatations, force thermo-électrique, variations de résistance électrique). La loi de Stéfan, qui donne le rayonnement d'une enceinte fermée, doit donc fournir des résultats plus exacts, ces résultats étant *indépendants des propriétés particulières* du corps choisi pour constituer l'enceinte. L'application d'une formule analogue à celle de Stéfan et de la forme

$$k = aT^x$$

est justifiée pour un certain nombre de corps, et j'ai pu donner, dans ce cas, la loi exacte du rayonnement en déterminant pour ces corps les constantes a et x.

Dans la seconde Partie de ce travail, j'ai, pour mesurer le rayonnement lumineux, employé une méthode de comparaison que je crois nouvelle. Cette méthode m'a permis de mesurer, comme pour la chaleur, l'*éclat* du corps

chaud. La mesure consiste à faire disparaître le filament d'une lampe à incandescence sur l'image aérienne du corps rayonnant, l'œil étant armé d'un écran monochromatique ([1]).

Ce procédé constituera peut-être le spectrophotomètre le plus simple, quand on connaîtra exactement la *loi du rayonnement du charbon pour chaque longueur d'onde* en fonction du rayonnement total mesuré par les watts. Les mesures électriques sont à la fois si commodes et si précises que leur emploi ne peut manquer de se généraliser.

L'étude du rayonnement d'un four électrique effectué par cette méthode m'a montré qu'on pouvait représenter très exactement la loi par une formule de la forme

$$R = A e^{-\frac{K}{T}}.$$

Cette formule n'est autre que celle que Wien a proposée pour représenter le rayonnement du corps noir en fonction de la température et de la longueur d'onde, cette dernière étant contenue dans les constantes A et K.

L'accord, en calculant les températures au moyen de cette formule, est excellent, l'erreur entre 1000° et 1500° restant inférieure à 1 pour 100.

J'ai également cherché à étendre cette loi aux autres corps étudiés, l'accord est très bon pour certains d'entre eux. Pour d'autres, au contraire, la loi ne se vérifie pas, sans doute à cause de modifications physiques ou chimiques de la matière. J'ai pu, pour les corps vérifiant la formule de Wien, déterminer les constantes A et K.

Pour ces derniers corps, la formule donnant le rendement optique que j'ai calculé dans le Chapitre III, pour les matières que j'ai étudiées, serait donc de la forme

$$\text{Rendement} = \frac{K'}{T^x e^{\frac{K}{T}}}$$

([1]) J'ai appris depuis que ce principe a été utilisé en Allemagne dans la construction du pyromètre de Wanner.

et passerait par un maximum pour une certaine température, pour chacune des valeurs K′ et K qui renferment la longueur d'onde.

Je crois avoir indiqué pour la première fois les variations considérables de rayonnement calorifique et lumineux et, par conséquent, de rendement qui résultent de la *nature de la flamme*.

Cette remarque donne *une explication très simple des phénomènes de luminescence* dans le cas des oxydes. Ces phénomènes seraient dus à ce qu'à certains moments la température de la surface du corps serait plus élevée, puis moins élevée que la température moyenne. Or, étant données les lois rapides d'accroissement du rayonnement avec la température, on s'explique facilement que, dans ces conditions, le rayonnement puisse devenir plus grand que celui d'un corps noir parfait.

Ces phénomènes n'infirment en rien les lois de Prévost et de Kirchhoff.

On trouve quelque chose d'analogue en électricité quand on mesure un courant redressé par une action électromagnétique ou par une action calorifique. M. E. Hospitalier a attiré autrefois l'attention sur ce point (¹).

Enfin, à la suite d'expériences faites en mettant les oxydes des terres rares sous forme de manchons, j'ai pu ébaucher une théorie plausible du bec Auer.

J'ai démontré que l'oxyde de cérium se rapproche des corps noirs à haute température. Le rayonnement de ce corps est tout à fait comparable à celui du charbon, aux phénomènes de luminescence près, qui tendraient même à lui faire attribuer un rayonnement supérieur.

Seul, cet oxyde ne pourra donc donner de bons résultats au point de vue de l'éclairage, car sa température, dans une flamme où l'apport de chaleur est limité, ne pourra être très élevée.

(¹) *Sur la mesure des courants redressés* (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 8 juin 1885).

Il n'en sera plus de même si on le noie dans une grande masse d'un corps transparent et à faible pouvoir émissif comme l'oxyde de thorium : la surface de contact avec la flamme qui chauffe par convection se trouvera augmentée, et la température sera plus élevée.

Si l'on veut me permettre une comparaison grossière, je dirai que l'oxyde de thorium agit à la façon des ailettes des tuyaux de vapeur, qui rendent plus faciles les échanges de température entre le tube central et l'air ambiant.

On retrouve, d'ailleurs, dans tous les mélanges industriels, l'oxyde support transparent et l'oxyde noir qui forme radiateur.

Je fais remarquer en terminant que les résultats obtenus dans ce travail n'ont nécessité que l'emploi d'appareils et de méthodes très simples, et peuvent être facilement retrouvés avec les ressources d'un laboratoire ordinaire.

CHAPITRE VI.

Lunette et galvanomètre pour les applications industrielles.

Dans leur intéressant Ouvrage *Sur la mesure des températures élevées,* MM. Le Chatelier et Boudouard [1] insistent assez longuement sur les *pyromètres à radiations calorifiques* et suggèrent que, « bien qu'employés jusqu'ici à peu près uniquement pour l'estimation de la température du Soleil, leur usage pourrait certainement un jour pénétrer dans l'industrie, où ils rendraient de réels services ».

J'avais, à l'apparition de ce Livre, terminé mes mesures sur le rayonnement calorifique des oxydes, et j'étais tellement pénétré des idées émises par les auteurs que j'avais déjà fait construire, dans ce but, un appareil destiné à l'industrie et qu'il me reste maintenant à décrire.

---

[1] Carré et Naud, 1900.

Il est bien évident que, pour une application de ce genre, l'emploi de la fluorine est impossible; aussi me suis-je préoccupé d'abord de rechercher quels étaient, parmi les verres qu'on trouve actuellement dans l'industrie, ceux qui présentaient le minimum d'absorption pour la chaleur.

Les mesures anciennes montrent qu'à cet égard tous les verres se comportent sensiblement de la même façon. J'espérais, cependant, trouver dans les matières nouvelles, créées pour les besoins de l'Optique, des verres présentant des qualités spéciales.

Grâce à l'obligeance de M. C. Chéneveau, ingénieur de la maison Mantois, j'ai pu me procurer une série d'échantillons de verres que j'ai soumis à des essais dans le but de déterminer leur absorption.

La source calorifique était le dé de platine qui m'avait déjà servi, qui était porté à 800° par un brûleur et tournait sur le moteur électrique que j'ai décrit précédemment.

Le verre est interposé entre la source et la lunette à fluorine. L'absorption pour 100 est le rapport $\frac{\Delta - \delta}{\Delta}$, en désignant par Δ et δ les déviations galvanométriques sans et avec interposition du verre.

	Absorption pour 100.
1. Flint extra dense	72,0
2. » lourd	72,1
3. » léger	73,0
4. » léger à la baryte	73,2
5. Baryum crown lourd	73,3
6. » » léger	74,0
7. Crown à haute dispersion	74,0
8. » au zinc	76,8
9. » lourd	74,4
10. » ordinaire léger	74,4
11. » très léger	73,3
12. Borosilicate crown	75,6
13. Verre d'urane	75,0
14. Verre de didyme	75,7

Les plaques de verre avaient une épaisseur uniforme de 15^{mm}.

On voit que les différences sont très faibles entre les diverses matières. J'ai choisi le flint à cause de son absorption légèrement plus faible, et aussi parce qu'il permet, pour un foyer donné, de réaliser des lentilles plus minces et, par conséquent, moins absorbantes.

S'il présente l'inconvénient d'être plus absorbant que la fluorine, le verre permet au moins de ne pas être limité par les dimensions; on est, cependant, arrêté bientôt par une autre considération : celle de l'aberration qui augmente, comme on sait, comme le cube du diamètre, si l'on considère l'aberration latérale qui est seule intéressante ici.

J'ai eu l'idée, pour diminuer cette cause d'affaiblissement de la chaleur au foyer de la lunette, d'employer deux lentilles au lieu d'une; ce moyen, très fréquemment employé en Optique, comme on sait, diminue beaucoup l'aberration si l'on donne aux lentilles une forme convenable, et permet également de réduire leur épaisseur.

Le système que j'ai réalisé par ce moyen équivaut à une lentille unique de 9^{cm} de longueur focale et 6^{cm} de diamètre. Malgré cette grande ouverture, les images sont très bonnes, bien que fortement irisées. Je crois qu'il n'y a aucun intérêt à achromatiser un tel objectif; on perdrait sans doute plus qu'on ne gagnerait par l'augmentation d'épaisseur du verre.

La première lentille plan convexe est fixée au tirage qui *recouvre* le corps de la lunette et qu'on peut faire mouvoir pour la mise au point au moyen du pignon. La seconde lentille ménisque est fixée à une distance invariable de la soudure du réticule. Enfin on peut glisser dans une vanne des diaphragmes appropriés dont nous allons voir le rôle *et qui sont placés à une distance fixe de la soudure.*

La principale qualité qu'on doit rechercher d'un tel

appareil est, après l'exactitude des résultats, un maniement facile. Il faut que l'opérateur n'ait pas à se préoccuper de la distance du corps chaud, qui est, d'ailleurs, le plus souvent inaccessible; il faut donc que la lunette réalise cette condition, qui semble paradoxale, de donner des indications identiques, que l'on soit près ou loin du foyer à mesurer.

L'éclairement de l'image donnée par une lunette dans son plan focal augmente quand l'objet s'éloigne, bien que la quantité totale de radiations qui tombe dans l'instrument diminue. Or nous avons vu que ma lunette mesure la quantité de chaleur par unité de surface de l'image, c'est-à-dire son éclat calorifique. On aurait donc, tant que la soudure resterait couverte par l'image du corps, et si l'on ne prenait aucune précaution à cet égard, une déviation qui augmenterait lorsqu'on s'éloignerait de la source. En effet, quand on fait des pointés avec une lunette, on ramène instinctivement, par la mise au point, l'image à être nette; la soudure verrait donc la lentille sous un angle d'autant plus grand que la source serait plus éloignée.

C'est pour parer à cet inconvénient et aussi pour pouvoir réduire dans un rapport connu les déviations de l'instrument que je l'ai muni d'un diaphragme.

Le plus grand des diaphragmes qu'on peut employer est tel que, pour la distance minima à laquelle on veut employer la lunette (2^m), *il masque encore légèrement les bords de la lentille objective*. Il est bien évident *a fortiori* que ces bords seront masqués quand, la lunette visant un objet plus éloigné, l'objectif sera rapproché pour la mise au point. Il suffira donc que l'image couvre la soudure, et cette dernière verra l'objectif sous un angle invariable et déterminé par le diaphragme.

La lunette, portée par un pied à trois branches, est reliée par des cordons souples *de longueur* et, par consé-

quent, de *résistance constantes* à un galvanomètre spécial que je vais maintenant décrire.

La bobine est suspendue dans le champ étroit d'un aimant annulaire par un fil d'argent de 5^{cm} de longueur et de $0^{mm},03$ de diamètre; ce fil est assujetti à la tête de torsion au moyen d'un ressort spiral qui a pour but d'amortir par son élasticité les vibrations verticales qui pourraient amener la rupture de la suspension. Le retour se fait par un fil identique flottant. La tête de torsion déplace donc dans son mouvement l'*ensemble des deux fils,* sans créer de couple de l'un par rapport à l'autre, ce qui arriverait si un seul des fils était mobile, comme cela a lieu dans la disposition habituelle.

La tige qui supporte la bobine porte un petit plateau qui passe dans la fente d'une plaque de laiton; à la partie inférieure de la bobine est fixée une autre tige passant dans un trou percé dans une équerre. Un ressort maintenu baissé par un excentrique soulève la bobine pendant le transport et vient bloquer le plateau; la bobine se trouve ainsi immobilisée. Une aiguille très légère permet de lire les déviations sur un cadran gradué visible au travers d'une glace portée par le couvercle. Ce dernier porte une ouverture qu'on peut fermer par un tube lorsqu'on a amené l'aiguille au zéro. Une fenêtre pratiquée dans l'enveloppe de l'appareil permet de vérifier si la bobine est bien libre dans tous les sens, et de régler la verticalité de l'appareil par trois vis calantes.

ÉTUDE DE LA LUNETTE INDUSTRIELLE.

Il m'a semblé intéressant de rechercher quelle était l'allure du rayonnement en fonction de la température dans une lunette à objectif en flint. Pour rendre les résultats comparables aux mesures faites avec la lunette à objectif en fluorine et pouvoir calculer l'absorption du verre à diverses températures, j'ai interposé devant la lu-

nette à objectif en fluorine une lame de flint de 15^{mm} d'épaisseur de la matière employée à la construction de la lunette industrielle.

Voici les résultats que j'ai obtenus et qui m'ont permis de tracer les courbes ci-après (*fig.* 24) :

Température.	Lunette fluorine. — Courbe *a*.	Lunette fluorine et lame de flint. — Courbe *b*.	Rayonnement calculé d'après la loi de Stéfan. — Courbe *c*.
500°	28 mm	0	34
600	46	4	56
700	75	14	86
800	114	28	126
900	160	47	178
1000	220	75	244
1100	290	113	330
1200	377	162	435
1300	477	230	564
1400	592	318	717
1500	735	414	904

La dernière colonne a été obtenue de la façon suivante : on a calculé, pour une des températures où l'absorption de la fluorine a été mesurée directement au moyen du microradiomètre dans les déterminations antérieures, quelle aurait été la déviation de la lunette si son absorption était nulle. On a pu alors, ce point étant connu, calculer le rayonnement théorique pour toutes les autres températures. Ceci permet, si l'on admet la loi de Stéfan, de calculer l'absorption de la fluorine à toutes les autres températures.

Les valeurs ainsi obtenues sont très voisines de celles mesurées directement, ce qui donne une nouvelle confirmation de la loi.

On peut également calculer par le même procédé quelle est l'absorption du verre à chaque température.

Voici, pour fixer les idées à ce sujet, l'absorption de cette matière pour trois températures :

		Pour 100.
A 700°.	absorption	82,5
» 1200°,	»	62,8
» 1500°,	»	54,2

L'allure de ces courbes est très régulière, comme on peut

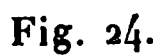
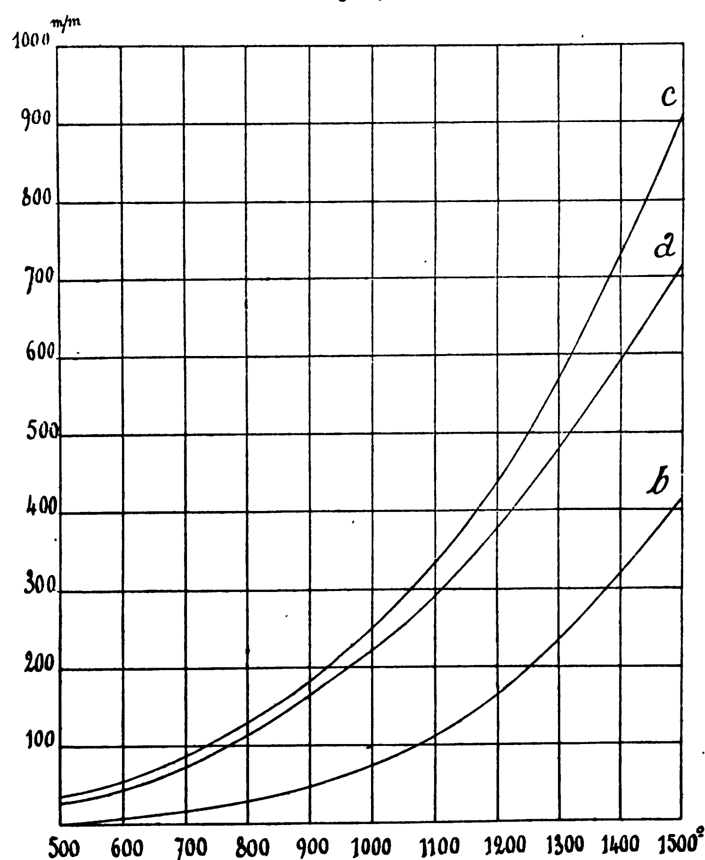


Fig. 24.



s'en convaincre par l'examen du graphique où *a* représente les déviations de la lunette en fluorine en fonction

de la température; *c* représenterait l'allure de ces déviations si l'absorption de la fluorine était nulle. Enfin *b* donne la déviation obtenue à chaque température après interposition de la lame de flint devant l'objectif.

Ces résultats ont été confirmés par des mesures directes sur la lunette industrielle.

Il ne faut pas trop s'effrayer de la grandeur de l'absorption du verre pour un appareil de ce genre, car on retrouve la sensibilité par la surface des lentilles employées.

Quant à la graduation, elle se fait facilement en pointant la lunette sur un four (qui réalise sensiblement une enceinte close) muni d'un couple Le Chatelier, ou mieux par comparaison avec une lunette à objectif en fluorine, ce qui permet de graduer la lunette industrielle pour des températures dépassant le point de fusion du couple au platine.

ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES MIXTES SUR LES ÉTHERS D'ACIDES CÉTONIQUES.

PAR M. V. GRIGNARD.

Les recherches déjà nombreuses entreprises sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes ont montré que ces composés réagissent sur la plupart des fonctions de la chimie organique en donnant des combinaisons qui, par l'action de l'eau, régénèrent parfois la fonction primitive, mais, le plus souvent, donnent naissance à une fonction nouvelle. C'est le cas, en particulier, pour les aldéhydes, les cétones, les éthers-sels, les chlorures et les anhydrides d'acides, les nitriles, les composés nitrés.

Parmi les questions que soulevait l'application de ces réactifs, l'une des plus intéressantes consistait à déterminer la façon dont ils se comporteraient en présence d'une

molécule contenant plusieurs groupements fonctionnels capables d'entrer avec eux en réaction.

M. Valeur (1) a abordé ce problème dans le cas de molécules symétriques renfermant deux fois la fonction éther-sel; il constata que, à l'inverse de ce qui se passe dans la méthode de Frankland et Duppa, les combinaisons organomagnésiennes réagissaient également et en même temps sur les deux fonctions éther-sel pour donner des glycols bitertiaires ou leurs dérivés.

Plus récemment, M. Zelinsky (2) a étudié le cas des dicétones symétriques et est arrivé de même à des glycols bitertiaires (le cas particulier de l'acétylacétone mis à part).

Mais le problème pouvait être tout autre lorsqu'on s'adressait à une molécule non symétrique et surtout à une molécule contenant deux groupements fonctionnels différents. Il y avait lieu de se demander, en effet, si la réaction se porterait encore indistinctement sur les deux groupements fonctionnels à la fois ou bien, au contraire, si l'un de ces deux groupements, présentant plus d'affinité que l'autre pour les combinaisons organomagnésiennes, ne réagirait pas tout d'abord seul en donnant une combinaison susceptible de réagir à son tour par le second groupement fonctionnel resté libre.

Dans cet ordre d'idées, M. Blaise (3) a montré qu'en faisant réagir les combinaisons organomagnésiennes sur le cyanacétate d'éthyle, la fonction éther-sel n'était pas attaquée dans les conditions de l'expérience; la fonction nitrile réagissait seule pour donner naissance à un groupement cétonique, ce qui conduisait l'auteur à un nouveau procédé de synthèse des éthers β-cétoniques, non substitués, acycliques.

A mon tour, dans le but d'étudier cette question, je me

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 833.
(2) *Berichte*, 1902, p. 2138.
(3) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 978.

suis adressé aux éthers d'acides cétoniques et au chlorure d'éthyl-oxalyle, mais je n'exposerai ici que mes recherches sur le premier groupe, qui ont déjà été brièvement rapportées aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*.

Un éther d'acide cétonique contient, comme on sait, deux groupements fonctionnels capables de réagir sur les combinaisons organomagnésiennes, le groupement éther-sel fixant deux molécules de ces composés et le groupement cétone une seule. Trois cas semblent donc pouvoir se présenter :

1° le carbonyle réagit seul, ce qui conduit à un acide alcool tertiaire;

2° Le carboxalkyle réagit seul, d'où résulte une cétone alcool tertiaire;

3° Enfin les deux groupements entrent en réaction et l'on aboutit à un glycol bitertiaire.

En fait, l'expérience montre que seuls le premier et le troisième cas sont réalisables, ce qui n'a rien d'étonnant, car on pouvait prévoir que le groupement carbonyle, le plus électronégatif, réagirait toujours le premier. Dans ces conditions, il devenait possible, en limitant la réaction à la première phase, de réaliser une méthode de synthèse d'acides alcools tertiaires au départ des acides cétoniques. C'est ce que je me suis principalement attaché à vérifier.

En raison de la rapidité et de l'énergie avec lesquelles les combinaisons organomagnésiennes réagissent sur les deux groupements fonctionnels considérés, on ne pouvait guère songer à conserver le mode opératoire habituel : en faisant tomber l'éther cétonique dans le composé organométallique, celui-ci, constamment en excès, ne manquerait pas, sans doute, de s'attaquer successivement aux deux groupements fonctionnels, en produisant, par suite, de façon plus ou moins complète, la deuxième phase de la réaction, celle qu'il s'agit précisément d'éviter. Il fallait donc opérer constamment en présence d'un excès d'éther cétonique et, pour cela, faire tomber peu à peu le composé

organométallique dans l'autre réagent, mais une difficulté se présentait, due à la facile altérabilité des combinaisons organomagnésiennes au contact de l'air humide.

Voici le dispositif que j'ai employé et que je vais décrire une fois pour toutes :

La combinaison magnésienne est préparée à la manière habituelle (¹) dans un ballon à col court. Ceci fait, on enlève le bouchon qui ferme ce ballon et l'on adapte immédiatement à la place un siphon en verre, à robinet, bien desséché et rempli d'éther anhydre. La branche ascendante est aussi courte que possible et la branche descendante, qui porte le robinet, se termine en pointe effilée et plonge partiellement dans le ballon-laboratoire où l'on a placé l'éther cétonique dilué dans 2^{vol} à 3^{vol} d'éther anhydre. Chacune des branches du siphon est d'ailleurs maintenue dans le col du ballon correspondant au moyen d'un bouchon, et chaque bouchon porte lui-même un second trou servant à adapter, d'un côté, un tube desséchant (à potasse, par exemple) qui ne laissera rentrer que de l'air sec à la surface du composé organométallique, et, de l'autre côté, un réfrigérant ascendant pour le reflux de l'éther.

L'appareil étant ainsi monté avec le robinet fermé, on ouvre plus ou moins celui-ci ; le siphon se trouve amorcé par l'éther anhydre qu'il contient, et il est facile de régler la chute du composé magnésien et de le transvaser sans la moindre altération et sans perdre plus de 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de sa solution éthérée. Encore est-il facile d'éviter cette perte en rajoutant à la fin, avant que le siphon se désamorce, un peu d'éther anhydre.

L'appareil ne possède pas d'ailleurs une rigidité telle qu'on ne puisse très convenablement agiter le ballon-laboratoire lorsqu'il s'y produit un magma.

Pour exposer les résultats obtenus, je diviserai les éthers d'acides cétoniques en deux groupes que l'on a déjà été

(¹) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1901, p. 437.

amené à distinguer pour diverses causes : d'une part les éthers β-cétoniques dont les propriétés spéciales se manifestent encore ici, et, d'autre part, tous les autres éthers cétoniques.

CHAPITRE I.

ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES SUR LES ÉTHERS D'ACIDES CÉTONIQUES AUTRES QUE LES DÉRIVÉS β. — MÉTHODE DE SYNTHÈSE D'ACIDES ALCOOLS.

Dans ce groupe, les réactions sont absolument normales. Le groupement CO réagit le premier en donnant un composé de la forme

$$R - \underset{\substack{| \\ OMgBr}}{\overset{\substack{R' \\ |}}{C}} - (R_1)'' - CO^2C^2H^5;$$

c'est la première phase. Dans une seconde phase, la combinaison précédente réagit à son tour en donnant finalement

$$R - \underset{\substack{| \\ OMgBr}}{\overset{\substack{R' \\ |}}{C}} - (R_1)'' - \underset{\substack{| \\ R'}}{\overset{\substack{R' \\ |}}{C}} - OMgBr.$$

Le premier de ces corps, traité par l'eau, engendrera un éther d'acide alcool; le second, dans les mêmes conditions, fournira un glycol bitertiaire. Mais, comme je l'ai déjà dit, je me suis préoccupé surtout de réaliser uniquement la première phase, la production de glycols par cette voie ne présentant qu'un intérêt secondaire. Il y a lieu cependant de remarquer que, dans certains cas, cette dernière méthode peut rendre des services. Comme il est possible, en effet, de s'arrêter d'une façon plus ou moins exclusive à la première phase, on devra pouvoir, sans doute, provoquer la deuxième phase avec un composé organomagnésien différent de celui qui a servi au début.

On disposera ainsi d'un plus grand nombre de combi-

naisons qu'avec les éthers d'acides bibasiques qui ne peuvent donner naissance qu'à des glycols symétriques. Prenons un exemple : si l'on voulait produire la pinacone, en supposant qu'il n'existe pas d'autre procédé de synthèse, on ne partirait pas d'un éther pyruvique, mais bien de l'oxalate d'éthyle, beaucoup plus accessible. Mais si l'on désirait obtenir un glycol α non symétrique, par exemple : $(CH^3)^2C(OH)C(OH)(C^2H^5)^2$, il deviendrait nécessaire de partir de l'éther pyruvique; on réaliserait la première phase avec CH^3MgI, puis, sur le composé formé, on ferait tomber 2 C^2H^5MgBr. Je n'ai pas étudié ce cas au point de vue pratique.

Mes expériences ont porté : 1° sur le pyruvate d'isoamyle que j'ai choisi, d'après les indications de Simon [1], comme étant, de tous les éthers pyruviques, le plus facile à préparer dans les meilleures conditions de pureté et de rendement; 2° sur le phénylglyoxylate d'éthyle; 3° sur le lévulate d'éthyle.

Je vais décrire successivement et dans cet ordre les résultats obtenus.

α-oxyisobutyrate d'isoamyle.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3-C(OH)-CO^2C^5H^{11} \end{array}$$

Cet éther a été obtenu en faisant tomber 1^{mol} de méthyliodure de magnésium dans 1^{mol} de pyruvate d'isoamyle. Les premières gouttes de composé organomagnésien produisent une vive réaction avec formation d'un précipité jaune, grenu, qui se dissout au bout d'un instant. Ce précipité doit vraisemblablement être attribué à ce qu'il reste dans l'éther pyruvique une trace d'acide que la distillation n'a pu séparer; il s'est en effet reproduit de la même manière dans toutes les opérations effectuées sur cet éther.

(1) *Thèse de Paris*, 1895.

Lorsque ce précipité est redissous, le contenu du ballon, coloré en rouge brun, devient peu à peu huileux, puis il se trouble vers la fin et il s'en sépare une couche rouge-brun, tandis que l'éther qui surnage reste à peu près incolore. Après 24 heures de repos, on soumet au traitement habituel : on décompose sur la glace pilée, on acidule à l'acide acétique ou à l'acide chlorhydrique dilués, on décante, on reprend les eaux à l'éther (s'il y a lieu), on neutralise la solution éthérée au bicarbonate de soude, enfin on distille l'éther au bain-marie.

Le résidu a d'abord été fractionné sous pression réduite, puis à la pression ordinaire. J'ai isolé ainsi une notable proportion d'alcool amylique provenant de la saponification spontanée d'une partie de l'éther pyruvique, puis 35^g d'α-oxyisobutyrate d'isoamyle bouillant à 195-198° sous 753^{mm}. Les produits supérieurs se décomposent à la distillation, même dans le vide.

L'éther obtenu est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur âpre, peu agréable.

Analyse :

Trouvé...............	C = 62,30,	H = 10,64
Calculé pour $C^9H^{18}O^3$.	C = 62,07,	H = 10,34

$$d_{17,8} = 0,9405, \qquad n_D^{17,8} = 1,42330,$$

d'où

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 47,13.$$

Calculé :

$$R_m = 46,756.$$

Acide méthylisoamylglycolique (diméthyl-2-5 hexanol-5 oïque).

$$CH^3-\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle CH^3}{CH}}-CH^2-CH^2-\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{}{C}}(OH)-CO^2H$$

L'action de l'isoamylbromure de magnésium sur le pyruvate d'isoamyle ne donne lieu à aucune remarque particulière, sauf que les flocons qui se précipitent au début sont blancs, ce qui est d'ailleurs le cas avec toutes les com-

binaisons bromées. Le produit obtenu se décompose au-dessus de 100° dans un bon vide; aussi est-il nécessaire de saponifier directement par la potasse ou mieux par la baryte. L'acide extrait à l'éther se solidifie dans le vide. On le purifie en le broyant avec de la ligroïne légère qui ne le dissout pas sensiblement, et on le fait recristalliser dans l'alcool à 25 pour 100; on obtient ainsi un feutrage de fines aiguilles incolores fusibles à 72°-73°.

Analyse :

Trouvé......................	C = 59,72	H = 10,26
Calculé pour $C^8H^{16}O^3$.........	C = 60,00	H = 10,00

Acide α-naphtylméthylglycolique
(α-naphthène-méthyl-éthanoloïque)

$$\alpha\text{-}C^{10}H^7 - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}(OH).CO^2H.$$

Le produit brut de l'action de l'α-naphtylbromure de magnésium sur le pyruvate d'isoamyle abandonne dans le vide une cristallisation abondante de naphtaline (caractérisée par son point de fusion et son picrate) qui provient d'une portion du composé organomagnésien qui n'a pas réagi.

L'huile restante, très visqueuse, est saponifiée par la baryte; on sépare le sel de baryum soluble dans l'eau et l'on en extrait l'acide par les procédés ordinaires. Le résidu éthéré, placé encore chaud dans le vide, se prend en masse dure, mais sans aspect cristallin. Il est insoluble dans la ligroïne et dans le benzène, assez soluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroforme, facilement soluble dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'acétone. Il se sépare très facilement de ses dissolvants à l'état de cire; j'ai cependant réussi à le faire cristalliser dans l'alcool à 50° en mettant la solution sous pression réduite; j'ai ainsi obtenu des buissons de petites aiguilles qui fondent à 43°. Ces cristaux contiennent $\frac{1}{2}H^2O$ qu'ils ne perdent pas dans le vide.

Analyse :

Trouvé........................	C = 69,61	H = 5,95
Calculé pour $C^{13}H^{12}O^3 + \frac{1}{2}H^2O$.	C = 69,33	H = 5,78

Cet acide est le correspondant, dans la série naphtalénique, de l'acide atrolactique dont je vais indiquer tout à l'heure une nouvelle synthèse.

Remarquons, pour en terminer avec l'éther pyruvique, que les rendements obtenus laissent à désirer; ils n'ont pas dépassé, en général, 25 pour 100. Ce fait résulte sans doute de la facilité bien connue avec laquelle les éthers pyruviques se saponifient spontanément.

Acide phénylméthylglycolique
(acide atrolactique, phène-méthyl-éthanoloïque)

$$C^6H^5 - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}(OH) - CO^2H.$$

Il a été obtenu en faisant tomber 1^{mol} de méthyliodure de magnésium dans 1^{mol} de phénylglyoxylate d'éthyle. Au début, la réaction est vive et il se forme un produit rouge brun très visqueux, auquel succède peu à peu un précipité grenu et jaunâtre; l'éther n'est pas coloré. Au bout de 24 heures, on peut traiter directement par l'eau acétique.

On obtient ainsi l'*atrolactate d'éthyle*, encore inconnu, qui bout à 129°-130° sous 13^{mm} et à 258°-260° sous 752^{mm} (rendement 60 pour 100). C'est un liquide jaune-paille, assez mobile, d'odeur faible, mais agréable.

Analyse :

Trouvé....................	C = 68,09	H = 7,39
Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$.....	C = 68,04	H = 7,22

$$d_{11}^4 = 1,100, \qquad n_D^{11} = 1,50997,$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 52,743.$$

Calculé :

$$R_m = 52,675.$$

Cet éther se saponifie aisément par la soude à

10 pour 100, mais avec altération partielle, et il vaut beaucoup mieux employer la baryte. J'ai ainsi obtenu l'acide atrolactique qui cristallise dans l'eau en lamelles nacrées, fusibles régulièrement à 67°-68°, quels que soient le mode de saponification et le nombre de recristallisations, et non à 91° comme l'ont indiqué les auteurs qui s'en sont précédemment occupés, Fittig et Wurster ([1]), Tiemann et Köhler ([2]). L'acide hydraté, placé dans le vide sec, se déshydrate en perdant son éclat nacré et devient blanc mat. Ce phénomène commence déjà dans l'exsiccateur; aussi ne peut-on obtenir l'acide à $\frac{1}{2}H^2O$ qu'en laissant sécher les cristaux à l'air.

Voici d'ailleurs les analyses de quatre échantillons d'acides, les deux premiers fusibles à 67°-68°, le troisième fusible à 91°, obtenu en fondant l'un des précédents au bain-marie, puis le plaçant quelques instants dans le vide sec; enfin le quatrième, fusible à 93°-94°, obtenu par un séjour prolongé dans le vide sec.

Trouvé :

I	C = 61,81	H = 6,57
II	C = 61,42	H = 6,65
III	C = 64,76	H = 6,37
IV	C = 64,84	H = 6,30
Calculé pour $C^9H^{10}O^3 + \frac{1}{2}H^2O$	C = 61,71	H = 6,29
» $C^9H^{10}O^3$	C = 65,06	H = 6,02

On voit que l'acide fusible à 91° est déjà très sensiblement anhydre.

Acide phényléthylglycolique (phène-éthyl-éthanoloïque)

$$C^6H^5 - \overset{\overset{\displaystyle C^2H^5}{|}}{C}(OH) - CO^2H.$$

Il a été obtenu comme le précédent en remplaçant le méthyliodure de magnésium par l'éthylbromure. La com-

([1]) *Ann. de Liebig,* 1879, p. 154.
([2]) *Berichte,* 1881, p. 1980.

binaison formée se sépare ici sous forme d'un liquide visqueux. Le traitement habituel a fourni le *phényléthylglycolate d'éthyle,* liquide jaune-paille, d'odeur assez forte, peu agréable, qui bout à 143° sous 29^{mm} (rendement 82 pour 100).

Analyse :

Trouvé....................	C = 68,95	H = 7,92
Calculé ponr $C^{12}H^{16}O^{3}$......	C = 69,23	H = 7,69

Cet éther se saponifie aisément par la baryte à 100°, mais avec formation d'une résine assez abondante. Le sel de baryum qui prend naissance est soluble dans l'eau, et l'on en isole l'acide sous forme d'une huile rougeâtre qui se prend en masse. On purifie en repassant par le sel de sodium.

L'acide phényléthylglycolique est insoluble dans la ligroïne légère, assez soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et surtout dans le benzène chaud. Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles incolores qui, séchées à l'air ou dans le vide sec, fondent à 126° et ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Analyse :

Trouvé.................	C = 66,39	H = 6,98
Calculé pour $C^{10}H^{12}O^{3}$..	C = 66,67	H = 6,67

On voit donc que, dans le cas des éthers α-cétoniques, l'action des combinaisons organomagnésiennes peut être parfaitement limitée à la première phase, car dans aucun des cas examinés je n'ai rencontré le glycol qui serait résulté de l'entrée en réaction du carboxalkyle. Nous allons voir qu'il n'en est plus tout à fait de même avec les éthers γ-cétoniques, ou tout au moins avec le lévulate d'éthyle.

Il y a lieu de remarquer en outre que les rendements sont excellents dans la série aromatique, probablement à cause de la complète stabilité de l'éther employé.

Méthyl-4 hexanolide-1-4.

$$\begin{array}{ccccc} & & CH^3 & & \\ & & | & & \\ C^2H^5 - & & C - & CH^2 - & CH^2 \\ & & | & & | \\ & & O & \text{———} & CO \end{array}$$

Cette lactone a été obtenue en faisant tomber 1^{mol} d'éthylbromure de magnésium dans 1^{mol} de lévulate d'éthyle (dilué, comme toujours, dans environ 2^{vol} d'éther anhydre). Il se dépose peu à peu un produit visqueux qui se transforme en un magma très dur. Au bout de 24 heures, on peut décomposer directement par l'eau acétique et il est nécessaire d'épuiser plusieurs fois à l'éther la portion aqueuse, car le composé formé y est notablement soluble.

Par distillation dans le vide, on isole, non l'éther de l'acide alcool prévu par la théorie, mais directement la lactone correspondante, le méthyl-4 hexanolide-1-4, liquide incolore, mobile, d'odeur faiblement éthérée, qui bout d'abord à 100°-101° sous 15^{mm} et, après purification par saponification, à 105°-106° sous 18^{mm}. (Rendement 35 pour 100.)

Analyse :

Trouvé................	C = 65,57	H = 9,65
Calculé pour $C^7H^{12}O^2$...	C = 65,63	H = 9,38

$$d_{13,7}^{4} = 1,0085, \quad n_D^{13.7} = 1,44320,$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 33,661,$$

Calculé

$$R_m = 33,927.$$

Après la distillation de cette lactone, on isole une faible portion au-dessous de 150° sous 15^{mm}, de laquelle on peut extraire par saponification une très petite quantité de glycol engendré par la réaction simultanée des deux groupements CO et $CO^2C^2H^5$; nous y reviendrons tout à l'heure.

Enfin, il reste une notable proportion de produits bouillant au-dessus de 200° sous 15mm, en se décomposant. La saponification de cette dernière portion ne m'a donné aucun produit neutre identifiable, mais de l'acide lévulique que j'ai caractérisé par son point d'ébullition, son analyse et le point de fusion de sa phénylhydrazone ([1]).

Méthyl-3 éthyl-6 octanediol-3-6.

$$C^2H^5 - \underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}}(OH) - CH^2 - CH^2 - \overset{C^2H^5}{\overset{|}{C}}(OH) - C^2H^5.$$

Pour isoler à l'état pur le glycol entrevu précédemment, j'ai repris l'opération en sens inverse et en modifiant les proportions des deux réagents : j'ai fait tomber $\frac{1}{3}$ de molécule de lévulate d'éthyle dans 1mol d'éthylbromure de magnésium. Il se produit seulement quelques flocons blancs, puis il se sépare au bout de quelques heures une couche très fluide.

Après traitement, on isole 40g entre 135° et 140° sous 14mm. C'est le glycol cherché (rendement 63 pour 100), qui bout à 138°-140° sous 14mm, mais on ne peut le redistiller sans qu'il se déshydrate partiellement, en donnant sans doute l'oxyde correspondant. Ce glycol cristallise dans le benzène en petits cristaux incolores qui, après fusion au bain-marie et séjour dans le vide, fondent à 61°. Il est très soluble dans les solvants habituels et il s'en sépare très facilement sous forme de sirop.

Analyse :

Trouvé................	C = 69,90	H = 13,12
Calculé pour $C^{11}H^{24}O^2$..	C = 70,21	H = 12,77

([1]) Peut-être aussi le composé organomagnésien réagit-il partiellement sur la lactone (ou sur la combinaison qui l'engendre) d'une façon analogue à celle qui a été signalée avec Zn $(C^2H^5)^2$ par Graniehstadten et Werner (*Mon. f. Ch.*, t. XXII, p. 315).

Diméthyl-4-7 octanolide-1-4,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^5H^{11} - C - CH^2 - CH^2, \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad O \text{———————} CO \end{array}$$

et Triméthyl-2-5-11 isoamyl-8 dodécanediol-5-8.

$$CH^3 - \underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}H}} - CH^2 - CH^2 - \overset{CH^3}{\overset{|}{C}}(OH) - CH^2 -$$

$$- CH^2 - \overset{C^5H^{11}}{\overset{|}{C}}(OH) - CH^2 - CH^2 - \overset{CH^3}{\overset{|}{C}H} - CH^3.$$

En faisant tomber 1^{mol} d'isoamylbromure de magnésium dans 1^{mol} de lévulate d'éthyle, il se sépare un produit visqueux que l'on soumet le lendemain au traitement habituel. On peut, en distillant directement le résidu éthéré, isoler la méthylisoamylbutyrolactone, puis le glycol formé en même temps, mais il est plus simple de saponifier le produit brut. La portion acide est intégralement constituée par la lactone (il faut cependant l'agiter longuement au carbonate de soude pour la débarrasser d'une trace d'acide lévulique qu'elle retient énergiquement). C'est un liquide incolore, d'odeur forte, assez mobile, restant encore parfaitement fluide à — 15° et bouillant à 133°-134° sous 15^{mm}. (Rendement 25 pour 100.)

Analyse :

Trouvé................	C = 70,33	H = 10,95
Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$..	C = 70,59	H = 10,59

$$d^{4}_{15,9} = 0,9566, \qquad n_D^{15,9} = 1,44964,$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 47,73,$$

Calculé :

$$R_m = 47,735.$$

La portion neutre de la saponification précédente est constituée par du diisoamyle (formé dans la préparation

du composé organométallique) et par le glycol

$$C^5H^{11}-\overset{\overset{\large CH^3}{|}}{C}(OH)-CH^2-CH^2-\overset{\overset{\large C^5H^{11}}{|}}{C}(OH)-C^5H^{11},$$

que prévoyait la théorie. Ce glycol est un liquide extrêmement visqueux que je n'ai pas réusssi à faire cristalliser à — 15°; il bout à 206°-208° sous 15^mm^. (Rendement 10 pour 100.)

Analyse:

Trouvé................	C = 76,08	H = 13,60
Calculé pour $C^{20}H^{42}O^2$.	C = 76,43	H = 13,38

Comme il présente la particularité de ne pas précipiter le réactif de Denigès, j'ai cherché à vérifier la présence des groupements alcooliques et, pour cela, je l'ai chauffé avec de l'anhydride acétique en excès à une douce ébullition pendant 12 heures. Je l'ai transformé totalement dans l'oxyde $C^{20}H^{40}O$, liquide incolore, peu visqueux, d'odeur assez fraîche, qui bout à 175°-178° sous 20mm.

Analyse:

Trouvé................	C = 81,40	H = 13,39
Calculé pour $C^{20}H^{40}O$..	C = 81,08	H = 13,51

Phène-4 pentanolide-1-4

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; CH^3 \\ \quad\quad\quad | \\ C^6H^5-C-CH^2-CH^2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\;\; O\text{———————}CO \end{array}$$

et Oxyde du triphényl-2-5-5 pentanediol-2-5,

$$\begin{array}{l} CH^3-C-CH^2-CH^2-C-C^6H^5 \\ \quad\quad\;\; | \diagdown\quad\quad\quad\quad\diagup | \\ \quad\quad C^6H^5 \quad\; O \quad\;\; C^6H^5 \end{array}$$

Ma dernière expérience sur le lévulate d'éthyle a été réalisée en y faisant tomber 1^mol^ de phénylbromure de magnésium. Il s'est formé un dépôt cristallin très compact qui a été traité au bout de 36 heures. Le produit brut est distillé jusqu'à 100° dans le vide pour séparer un peu de bromobenzène qui n'a pas réagi au début sur le

magnésium, puis on saponifie le reste par la potasse alcoolique.

La portion acide est constituée intégralement par la phénylméthylbutyrolactone, liquide jaunâtre, faiblement odorant, peu mobile, mais ne cristallisant pas à — 15° et bouillant à 168°-170° sous 16mm. (Rendement 29 pour 100.)

Analyse :

Trouvé.................	C = 74,68	H = 7,12
Calculé pour $C^{11}H^{12}O^2$..	C = 75,00	H = 6,82

$$d^4_{17,4} = 1,1173, \quad n_D^{17,4} = 1,52996,$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 48,65.$$

Calculé :

$$R_m = 49,05.$$

La portion neutre de la même saponification fournit un peu de diphényle (formé dans la préparation de C^6H^5MgBr) et surtout un liquide faiblement jaunâtre, extrêmement visqueux, mais qui n'a pas cristallisé à — 15°, et bouillant vers 250° sous 20mm. Il répond à la formule $C^{23}H^{22}O$.

Analyse :

Trouvé.................	C = 88,27	H = 7,22
Calculé pour $C^{23}H^{22}O$...	C = 87,90	H = 7,01

Ce doit donc être vraisemblablement l'oxyde du triphénylpentanediol $C^{23}H^{24}O^2$ prévu par la théorie. (Rendement 12 pour 100.)

En résumé, on voit que les combinaisons organomagnésiennes réagissent facilement sur les éthers cétoniques α et γ, et l'on peut admettre que la réaction est générale, les éthers β-cétoniques restant toujours à part.

Si on laisse de côté la question de la stabilité de la molécule qui influe sur le rendement, on peut dire que, pour les éthers α, la réaction paraît se limiter à la première

phase, puisqu'on ne trouve pas de glycol en quantité appréciable; au contraire, avec les éthers γ, il se forme régulièrement dans tous les cas une petite quantité de glycol. Cela correspond bien au fait déjà connu que deux groupements fonctionnels placés sur la même molécule recouvrent de plus en plus leur indépendance relative au fur et à mesure qu'ils s'éloignent l'un de l'autre.

CHAPITRE II.

Action des combinaisons organomagnésiennes sur les éthers β-cétoniques.

En raison de l'acidité des deux atomes d'hydrogène du groupement CH^2 central, on pouvait prévoir que les éthers β-cétoniques se comporteraient d'une manière particulière en présence des combinaisons organomagnésiennes, et il était intéressant de vérifier ce fait. Mais, en outre, il y avait lieu de se demander jusqu'à quel point les propriétés spéciales des éthers β cétoniques continueraient de se manifester lorsqu'on substituerait progressivement aux atomes d'hydrogène mobiles un, puis deux résidus monovalents, ou un résidu bivalent.

Dans le but d'élucider ces différentes questions, j'ai étudié surtout l'action du méthyliodure de magnésium sur l'éther acétylacétique, sur ses dérivés monoéthylé et diéthylé, et enfin sur l'éther éthylidène acétacétique.

Action du méthyliodure de magnésium sur l'éther acétylacétique.

En faisant tomber peu à peu $\frac{1}{2}$ molécule de CH^3MgI dans $\frac{1}{2}$ molécule d'éther acétylacétique, il se produit une très vive réaction avec formation d'un composé blanc, grenu, qui se dépose. En même temps, il se dégage un gaz incolore, inflammable, qui n'est absorbé ni par le brome, ni par l'acide sulfurique, et que l'analyse a montré être du méthane mélangé d'une faible quantité d'hydrogène.

La combinaison obtenue, traitée par l'eau, se décompose en donnant naissance à un produit grenu blanc très léger qui reste en suspension dans la couche éthérée. On le sépare par filtration, et l'on soumet la solution éthérée au traitement habituel.

La poudre blanche a été purifiée par lavage à l'eau tiède pour la débarrasser d'un peu de magnésie et d'iodure de magnésium qu'elle retenait, puis séchée dans le vide. Elle présente alors tous les caractères de la combinaison magnésienne de l'éther acétylacétique.

Analyse :

Trouvé....................	C = 50,87	H = 6,81	Mg = 8,49
Calculé pour $Mg(C^6H^9O^3)^2$.	C = 51,06	H = 6,38	Mg = 8,51

Il y en a 24^g qui correspondent à 22^g d'éther acétylacétique.

Quant au résidu de la solution éthérée, il est constitué intégralement par de l'éther acétacétique qui a été identifié par son point d'ébullition et son dédoublement, par la baryte, en acétone et acide acétique. Comme il y en avait 35^g, on a récupéré en tout $22 + 35 = 57^g$ d'éther acétylacétique sur 65^g qui ont été mis en expérience.

Afin de m'assurer que je n'étais pas dans un cas particulier, j'ai repris l'expérience avec l'éthylbromure de magnésium : il s'est dégagé de l'éthane, et les autres résultats ont été identiques aux précédents avec, cependant, une perte un peu plus forte en éther cétonique.

Il est facile d'expliquer les faits précédents en admettant que l'éther acétylacétique réagit uniquement ici sous sa forme énolique. On a alors dans la première phase :

$$CH^3C(OH) = CH - CO^2C^2H^5 + CH^3MgI$$
$$= CH^3C(OMgI) = CH - CO^2C^2H^5 + CH^4,$$

puis l'action de l'eau sur le composé formé donne lieu aux deux réactions suivantes :

$$CH^3 - C(OMgI) = CH - CO^2C^2H^5 + H^2O$$
$$= CH^3C(OH) = CH - CO^2C^2H^5 + MgIOH,$$

et

$$2CH^3C(OMgI) = CH - CO^2C^2H^5 + Aq$$

$$= \begin{matrix} CH^3 - CO = CH - CO^2C^2H^5 \\ \rangle Mg \\ CH^3 - CO = CH - CO^2C^2H^5 \end{matrix} + MgI^2 + Aq,$$

en admettant pour la combinaison magnésienne une formule de même type que celle adoptée par Michael pour les combinaisons alcalines.

L'explication précédente est d'ailleurs corroborée par les expériences de Reformatsky et Loukachevitch ([1]) qui, en étudiant l'action du zinc sur un mélange d'éther acétacétique et d'iodure de méthyle ou d'éthyle, ont conclu également à la forme énolique de cet éther.

Action du méthyliodure de magnésium sur l'éthylacétacétate d'éthyle.

1° En faisant réagir 1^{mol} de méthyliodure de magnésium sur 1^{mol} d'éther éthylacétylacétique on obtient une solution parfaitement fluide qu'on soumet au bout de 24 heures au traitement habituel. Le produit obtenu distille en grande partie entre 85° et 95° sous 10^{mm}, et le reste passe sans point fixe avant 120° sous la même pression.

La portion inférieure contient certainement une très forte proportion de l'éther primitif, mais le composé qui a pu prendre naissance et qui existe, en effet,

$$CH^3 - \overset{CH^3}{\overset{|}{C}}(OH) - \overset{C^2H^5}{\overset{|}{C}H} - CO^2C^2H^5,$$

bout à une température certainement voisine de celle de notre éther cétonique, et l'on ne peut songer à les séparer complètement. Aussi ai-je soumis le tout à la saponification par la soude à 10 pour 100.

La portion neutre résultant de cette opération était constituée surtout par de la méthylpropylcétone qui pro-

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 1901, t. XXVIII, p. 103.

venait de l'éther éthylacétacétique récupéré. Quant à la fraction acide, elle m'a fourni, à côté d'une portion inférieure butyrique, le *méthyl-2 éthyl-3 butanol-2 oïque*, qui bout à 147° sous 10mm (rendement très faible). Cet acide cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne légère en très fines aiguilles groupées en boules et fusibles à 71°-72°.

Analyse :

Trouvé..................	C = 57,42	H = 9,74
Calculé pour $C^7H^{14}O^3$.....	C = 57,53	H = 9,59

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans l'eau a été trouvé égal à 142,2 (théorie 146).

Cet acide alcool peut flotter sur l'eau par capillarité, et il s'y dissout lentement en présentant des mouvements giratoires très rapides.

Son sel d'argent est très soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'acétone.

2° Un second essai a été réalisé en faisant tomber $\frac{1}{3}$ molécule d'éther ethylacétacétique (53 gr.) sur 1mol de CH^3MgI, puis en chauffant pendant 2 jours, au bain-marie, la solution obtenue. Quand on décompose sur la glace, l'effervescence est très vive, ce qui indique qu'il reste du composé organométallique qui n'a pas réagi.

Le résidu éthéré distille surtout de 75° à 100° sous 8mm (35g) et de 110° à 125° sous 8mm (15g).

La portion inférieure est formée à peu près intégralement d'éther éthylacétacétique (environ 30g) et probablement d'un peu de l'éther d'acide alcool obtenu dans le premier essai. La portion supérieure saponifiée par la lessive de soude fournit encore une trace de l'acide alcool précédent et le *diméthyl-2-4 éthyl-3 pentanediol-2-4* qui bout à 127°-128° sous 11mm. Le rendement est très mauvais. Ce glycol

$$(CH^3)^2 = C(OH) - CH(C^2H^5) - C(OH) = (CH^3)^2$$

cristallise par refroidissement en longues aiguilles qui, après recristallisation dans l'éther, fondent à 52°. Il possède une odeur fortement camphrée et une saveur brûlante.

Analyse :

Trouvé...............	C = 67,65	H = 12,51
Calculé pour $C^9H^{20}O^2$..	C = 67,50	H = 12,50.

Ces deux expériences montrent que l'éther éthylacétacétique et, vraisemblablement comme lui, tous les dérivés monosubstitués des éthers β-cétoniques réagissent en présence des combinaisons organomagnésiennes comme un mélange des deux formes cétonique et énolique.

Action du méthyliodure de magnésium sur le diéthylacétacétate de méthyle (1).

L'éther diéthylacétacétique ne pouvant plus prendre la forme énolique, il était naturel de supposer qu'il réagirait normalement. Il n'en a rien été.

1° Sur 40^g de l'éther cétonique, j'ai fait tomber goutte à goutte la quantité équimoléculaire de méthyliodure de magnésium; il se produit un dépôt blanc qui, peu à peu, prend la forme cristalline. Au bout de 24 heures, la transformation est complète, et l'on soumet au traitement habituel.

J'ai obtenu 10^g de *diéthylacétate de méthyle* bouillant à 135°-137° sous 736^{mm} (caractérisé par sa réfraction et sa transformation en sel d'argent).

Trouvé :

$$d_{12,5}^{4} = 0,8886 \quad n_D^{12,5} = 1,40669,$$

(1) Cet éther a été obtenu d'une façon quelque peu inattendue en diéthylant l'acétylacétate d'éthyle par l'iodure d'éthyle en présence de méthylate de sodium. Dans la première phase qui conduit au dérivé monoéthylé, la transposition n'est que partielle et l'on obtient un mélange des éthers méthylique et éthylique; mais, lorsqu'on traite de nouveau ce mélange par C^2H^5I et CH^3ONa, la transposition s'achève et l'on n'obtient absolument que le diéthylacétacétate de méthyle qui bout à 206°-207° sous 750^{mm}. Rendement, 70 pour 100 au départ de l'éther acétylacétique.

d'où

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 35,99.$$

Calculé pour

$$(C^2H^5)^2CH.CO^2CH^3 : R_m = 36,029.$$

La portion supérieure (20^g) passe intégralement entre 195° et 210°; c'est l'éther primitif à peu près pur.

Le fait saillant qui ressort de cette réaction, très incomplète, comme on l'a vu, est donc la rupture de la molécule de l'éther diéthylacétacétique. Nous allons voir qu'il en est encore de même dans les expériences suivantes.

2° J'ai fait tomber 1^{mol} de l'éther β cétonique bisubstitué dans 3^{mol} de CH^3MgI; il s'est formé un dépôt bien cristallisé qui n'a pas augmenté au bout de 3 jours, même en chauffant légèrement au bain-marie. Quand on décompose sur la glace, la réaction est extrêmement violente, ce qui indique qu'il reste abondamment du composé organométallique libre.

On retrouve à la distillation très sensiblement la totalité du produit primitif qui passe à 97°-100° sous 13^{mm} (identifié par sa réfraction et son hydrolyse). Il y a cependant une très faible portion inférieure qui bout au-dessous de 100° et possède une odeur fortement camphrée.

Dans cette opération, en somme, il n'a dû se former qu'un produit d'addition, équimoléculaire probablement, qui a été dédoublé purement et simplement par l'action de l'eau.

3° J'ai repris l'expérience avec les mêmes proportions, mais j'ai chauffé le produit obtenu en autoclave à 100° pendant 8 heures. Il s'est formé une masse très visqueuse qui n'est plus que lentement décomposée par l'eau acétique.

Je n'ai pu isoler de cette opération qu'une très faible portion d'odeur camphrée qui passe sans point fixe au-dessous de 100°;

Puis 10g (l'expérience a porté sur 30g de diéthylacétacétate de méthyle) d'un hydrocarbure bouillant à 115°-120°. Cet hydrocarbure fixe le brome, précipite instantanément à froid le réactif mercurique de Denigès et paraît répondre à la formule C^8H^{16}.

Densité de vapeur : Trouvé, D = 5,20; calculé, 5,07. Cet hydrocarbure serait alors probablement le produit de déshydratation de l'alcool

$$(C^2H^5)^2CH - C(OH)(CH^3)^2,$$

dont la formation s'explique aisément par rupture du CH^3CO comme dans le premier cas, puis réaction normale de CH^3MgI sur le diéthylacétate de méthyle formé. Il serait d'ailleurs facile d'achever l'identification en faisant une expérience directe sur l'éther diéthylacétique.

Il reste encore à expliquer comment se produit la rupture de la molécule β-cétonique. Je pense que l'élimination du CH^3CO se fait sous forme d'acétone, par suite de la fixation anormale de 1mol de CH^3MgI de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO \,\vdots\, - C(C^2H^5)^2 - CO^2CH^3. \\ \qquad\;\; CH^3 \;\vdots\; MgI \end{array}$$

Le groupement de droite est susceptible de réagir normalement par son carboxyle pour conduire au dernier résultat observé. Quant à l'acétone, je dois reconnaître que je n'en ai pas rencontré à l'état libre, mais il est tout naturel que cette acétone ait réagi aussitôt que formée sur le CH^3MgI encore libre pour donner, après le traitement à l'eau, du triméthylcarbinol auquel il faut, à mon avis, attribuer l'odeur camphrée que j'ai constatée dans toutes les portions inférieures. J'ai remarqué, en effet, que ces portions inférieures précipitent le réactif de Denigès, mais je n'ai pu, à la vérité, en isoler du triméthylcarbinol dans un état de pureté convenable.

Action du méthyliodure de magnésium sur l'éther éthylidèneacétacétique.

Cette étude présentait un double intérêt parce que nous nous trouvions encore ici en présence d'un éther β-cétonique complètement substitué, incapable par conséquent de réagir sous la forme énolique, et, en outre, parce qu'il y avait lieu de vérifier si ces composés se comportaient comme des cétones ou bien s'il fallait, au contraire, leur attribuer la formule anhydridique de Claisen (¹) :

$$\begin{array}{l} CH^3-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; O\text{---}CH-CH^3 \end{array}$$

1° J'ai fait tomber goutte à goutte, dans 1^{mol} de CH^3MgI, 1^{mol} d'éther éthylidène acétacétique. La réaction est très vive et donne naissance d'abord à une combinaison jaune peu abondante, qui se dépose, puis, vers la fin, il se sépare une couche brune, peu visqueuse. Le liquide s'étant coloré fortement et paraissant s'altérer, je l'ai traité immédiatement par la glace.

Le produit principal de cette réaction distille assez nettement vers 84°-86° sous 10^{mm}, mais l'analyse montre que ce n'est pas un produit défini : ce doit être un mélange d'un corps nouveau avec le produit primitif inaltéré.

Pour le purifier je l'ai fait bouillir pendant 4 heures avec de la potasse à 10 pour 100. J'ai pu ainsi isoler 25^g d'une cétone qui se combine au bisulfite de soude et bout à 113°-116° sous 753^{mm}; c'est la méthylisobutylcétone (115°,5) comme nous allons le voir.

Analyse :

Trouvé................	C = 71,76	H = 12,14
Calculé pour $C^6H^{12}O$..	C = 72,00	H = 12,00

Pour l'identifier, je l'ai comparée à la méthylisobutylcétone obtenue par hydrolyse de l'éther isopropylacétacé-

(¹) *Berichte*, t. XX, p. 652

tique. En outre j'ai préparé séparément les semicarbazones, encore inconnues; elles se présentent toutes deux après cristallisation dans l'éther, sous forme de longs parallélogrammes nacrés qui fondent à 132°-133° avec légère décomposition. Leur mélange, rendu homogène par fusion, fond à 128°-130°, mais cela tient à la faible décomposition qui s'est produite, car on constate le même abaissement si l'on reprend une seconde fois le point de fusion des échantillons séparés.

Dosages d'Az des deux échantillons :

Trouvé.................................. { Az = 27,05 et 26,88

Calculé pour $AzH^2 - CO - AzH - Az = C\begin{smallmatrix}/CH^3 \\ \backslash C^4H^9\end{smallmatrix}$. Az = 26,75

Ainsi l'hydrolyse du composé engendré par la réaction étudiée conduit à la méthylisobutylcétone; il est tout naturel de supposer, en raison du point d'ébullition et des circonstances de l'opération, que le composé en question était de l'éther isopropylacétacétique.

Ce résultat pourrait peut-être, à la rigueur, s'expliquer au moyen de la formule ordinairement adoptée pour l'éther éthylidène-acétacétique, en supposant qu'il y a fixation de CH^3MgI sur la double liaison de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - C \text{———} CO^2C^2H^5. \\ \qquad\qquad\quad \| \cdots\cdots MgI \\ \qquad CH^3 - CH \cdots\cdots CH^3 \end{array}$$

Mais les faits connus jusqu'à présent ne permettent guère d'admettre que les combinaisons organomagnésiennes puissent se fixer ainsi sur une double liaison. Aussi me paraît-il préférable d'adopter ici la formule de Claisen, qui rend beaucoup mieux compte de la réaction. Le méthyliodure de magnésium rompt la liaison entre O et CH et se fixe sur les valences libres :

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CH - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\;\; | \;\vdots\; | \\ \qquad\;\; O \;\vdots\; CH - CH^3 \end{array} + CH^3MgI = \begin{array}{l} CH^3 - C = CH - CO^2C^2H^5. \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad\;\; O \qquad CH - CH^3 \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad MgI \quad CH^3 \end{array}$$

Le composé formé, traité par l'eau, donne la forme énolique de l'éther isopropylacétacétique dont l'hydrolyse fournit la méthylisobutylcétone.

2° Dans une seconde expérience, j'ai fait tomber le méthyliodure de magnésium dans l'éther éthylidène acétacétique. La réaction est encore très vive, mais donne lieu cette fois à peu près uniquement au composé solide jaune, qui ne tarde pas à empâter tout le liquide. L'éther est fortement coloré par de l'iode, et cette altération paraît augmenter rapidement; aussi j'ai traité immédiatement par l'eau.

La plus grande partie du produit de la réaction est constituée par des produits de polymérisation qui bouillent au-dessus de 200° sous 10^{mm} et se résinifient; la portion inférieure m'a fourni seulement un peu d'éther acétylacétique (caractérisé par son point d'ébullition, son action sur le perchlorure de fer et son sel de cuivre) et, par hydrolyse du reste, une très petite quantité de méthylisobutylcétone.

Ainsi la réaction marche dans deux sens bien différents suivant la façon dont elle est dirigée : quand l'action du composé organomagnésien est ménagée, on obtient surtout la combinaison solide jaune et des produits de polymérisation; au contraire, quand l'éther éthylidène-acétacétique est introduit peu à peu, c'est la combinaison liquide qui se forme et qui engendre à son tour l'éther isopropylacétacétique.

Action du méthyliodure de magnésium sur l'acétylsuccinate d'éthyle.

On sait que l'éther acétylsuccinique ne présente pas les réactions habituelles des éthers β-cétoniques monosubstitués; on pouvait donc supposer qu'en présence du méthyliodure de magnésium il réagirait normalement et permettrait d'arriver ainsi à une synthèse commode de l'acide térébique. On aurait eu, en effet :

$$\begin{matrix} CH^3-CO-CH-CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH^2-CO^2C^2H^5 \end{matrix} + CH^3MgI = \begin{matrix} (CH^3)^2 = C - CH - CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad O \quad\quad | \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad MgI\ CH^2-CO^2C^2H^5. \end{matrix}$$

Ce composé, traité par l'eau, fournit le diatérébate d'éthyle dont la lactonisation donne l'éther térébique.

Malheureusement, il n'en a pas été ainsi. Quel que soit le mode opératoire employé, il se fait une combinaison cristallisée très abondante qui envahit tout le liquide. En traitant par l'eau, on récupère à peu près les $\frac{4}{5}$ de l'éther primitif, et il reste une faible portion supérieure qui a été saponifiée par la baryte. J'ai obtenu ainsi une très minime quantité d'acide térébique que j'ai caractérisé par son point de fusion (172°-174°) et son analyse :

Analyse :

Trouvé...................	C = 52,87	H = 6,58
Calculé pour $C^7H^{10}O^2$.....	C = 53,16	H = 6,32

On voit donc que l'éther acétylsuccinique s'est comporté absolument comme un éther β-cétonique monosubstitué et qu'il a réagi surtout sous sa forme énolique.

En résumé, les recherches précédentes sur les éthers β-cétoniques montrent qu'en présence des combinaisons organomagnésiennes :

1° L'éther acétylacétique réagit uniquement sous sa forme énolique;

2° Ses dérivés monoalcoylés se présentent vraisemblablement comme un mélange des deux formes cétonique et énolique;

3° Les dérivés dialcoylés qui ne peuvent plus présenter la forme énolique ne réagissent cependant pas normalement par suite d'une instabilité particulière qui entraîne la rupture du groupement acétyle;

4° Enfin, les produits de condensation des aldéhydes avec l'éther acétacétique paraissent posséder la formule de Claisen.

Rectification. — L'oxyde du triphénylpentanediol, décrit comme liquide à la fin du Chapitre I, a cristallisé spontanément. Purifié par la ligroïne légère, qui le dissout très peu, il cristallise dans l'alcool méthylique en buissons de fines aiguilles fusibles à 74°.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVII (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-SEPT DE LA 7e SÉRIE.

31200 Paris.— Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

7me SÉRIE. DÉCEMBRE 1902.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1902. — T. XXVII.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

PRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

Ce Recueil parait tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36

Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) *avec la Table*	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et ses Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10
6e Série, 1 volume	10

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1902.

Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.